

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS  
INDUSTRIALES Y DE TELECOMUNICACIÓN

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA



***Trabajo Fin de Grado***

**Materiales basados en  $\text{Cu/TiO}_2$  para la  
conversión fotocatalítica de  $\text{CO}_2$  a metanol  
en un microreactor optofluídico  
( $\text{Cu/TiO}_2$ -based materials for the  
photocatalytic conversion of  $\text{CO}_2$  to methanol  
in an optofluidic microreactor)**

Para acceder al Título de

***Graduado/a en Ingeniería Química***

Autor: Irene Ibáñez López

<b>TÍTULO</b>	<b>Materiales basados en Cu/TiO<sub>2</sub> para la conversión fotocatalítica de CO<sub>2</sub> a metanol en un microreactor optofluídico</b>		
<b>AUTOR</b>	<b>Irene Ibáñez López</b>		
<b>DIRECTOR/CODIRECTOR</b>	<b>Jonathan Albo Sánchez</b>		
<b>TITULACIÓN</b>	Grado en Ingeniería Química	<b>FECHA</b>	18/7/2019

## PALABRAS CLAVE

Foto-reducción; microreactor optofluídico; CO<sub>2</sub>; TiO<sub>2</sub>; Cu; CH<sub>3</sub>OH.

## PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La concentración de CO<sub>2</sub> en la atmósfera alcanza valores mayores cada año, (414 ppm en abril 2019) lo que conlleva a un peligroso aumento de las temperaturas en el planeta. Se hace necesario, por tanto, desarrollar procesos que permitan mitigar los efectos negativos de este gas de efecto invernadero, además de tratar de utilizar nuevas fuentes renovables de energía. Una vez capturado el CO<sub>2</sub>, es posible la utilización de CO<sub>2</sub> (CUC) mediante diferentes vías de conversión, como son la termodinámica, bioquímica, fotoquímica o electroquímica [1].

Este trabajo se centra en la foto-conversión del CO<sub>2</sub>, técnica capaz de utilizar dicho gas para generar productos de utilidad tales como alcoholes, CO, o HCOOH, entre otros. Esta tecnología es capaz de generar dichos productos directamente bajo la irradiación de luz solar; convirtiéndose en una alternativa muy prometedora para combatir el cambio climático [2]. La obtención de metanol particularmente interesante, ya que es un producto intermedio para la obtención de otros productos de utilidad, (como adhesivos, pinturas, etc.), además de su uso como disolvente, anticongelante o combustible [3].

En este trabajo se analiza la conversión foto-catalítica del CO<sub>2</sub> en continuo con un microreactor optofluídico mediante el uso de diferentes superficies fotoactivas basadas en Cu, incluyendo Cu<sub>2</sub>O, y NPs de Cu y Cu/TiO<sub>2</sub> a distintos contenidos de metal. Se va a evaluar la productividad y eficiencia en la formación de metanol sobre dichos materiales a las mismas condiciones de operación, utilizando luz UV y visible.

## RESULTADOS

Se ha determinado la productividad (r), en moles de metanol por hora y por área, y la efectividad cuántica aparente (AQY) del sistema, la cual compara el número de electrones que intervienen en la reducción de CO<sub>2</sub> con los generados en la superficie fotoactiva.

Todo el trabajo se ha realizado a las mismas condiciones de 125  $\mu\text{l}/\text{min}$ , 1mg/cm<sup>2</sup> y a 85 W/m<sup>2</sup> de caudal, carga catalítica e irradiancia, respectivamente. El TiO<sub>2</sub> puro como material fotoactivo resulta en un máximo de productividad de  $r=9.33 \times 10^{-7}$  MeOH mol/cm<sup>2</sup>·h y AQY=2.21% bajo la irradiación de luz UV. Tras dopar el TiO<sub>2</sub> con materiales basados en Cu, tanto NPs Cu/TiO<sub>2</sub>, como Cu<sub>2</sub>O, además de dichos materiales puros, dicho valor de productividad ha aumentado considerablemente, pudiéndose además aprovechar la luz visible. Cuando la superficie catalítica es Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub>, con un ratio en masa 20/80, la productividad obtenida bajo luz visible asciende a  $r=1.83 \times 10^{-6}$  MeOH mol/cm<sup>2</sup>·h y AQY=3.18%, siendo este el mejor resultado obtenido bajo la irradiación de dicha luz. Las NPs de Cu/TiO<sub>2</sub> de 6-8 nm de diámetro de partícula y 1.1% de concentración en Cu han sido las que mejores resultados de CH<sub>3</sub>OH han proporcionado, operando a las condiciones previamente descritas, pero bajo luz UV, los resultados son de  $r=5.25 \times 10^{-6}$  MeOH mol/cm<sup>2</sup>·h y AQY=15%, mejorándose así los resultados obtenidos en la literatura en sistemas fotocatalíticos basados en Cu y configuraciones de reactor convencionales.

## CONCLUSIONES

Tras la operación con un sistema basado en un microreactor optofluídico y materiales basados en Cu para la fotoreducción de CO<sub>2</sub> a metanol en continuo, se observan mejoras en la eficacia del sistema en comparación a otros diseños de reactores. Esto se debe a que este tipo de reactor proporciona un mayor control del flujo, una relación área volumen adecuada, y una transferencia de materia mejorada, como elementos característicos principales, además de, el mejor rendimiento de las NPs de Cu/TiO<sub>2</sub> sintetizadas. Se ha evaluado la influencia del tipo de luz irradiada, el tamaño de partícula empleado, el contenido de metal en el material fotoactivo, y el efecto del dopado del TiO<sub>2</sub> con materiales basados en Cu con el objetivo de maximizar la productividad de metanol. Los mejores materiales obtenidos ha sido las NPs de Cu/TiO<sub>2</sub> de 6-8 nm de tamaño y 1.1% de carga en luz UV, y en cambio en luz visible ha sido el Cu<sub>2</sub>O. Los futuros avances en este campo se basan en encontrar las condiciones de operación óptimas para cada material fotoactivo, además de evaluar su estabilidad con el tiempo, para poder así llevarse algún día a cabo a nivel industrial.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] Cheng, X., et al. (2016). Int. J. Hydrogen Energy. 41(4), 2457-2465.
- [2] Albo, J., et al. (2015). Appl. Catal. B. Environ., 176, 26459-26470.
- [3] Habisereutinger, L., et al. (2013), Angew. Chem., 52(29), 7372-7408.

<b>TÍTULO</b>	<b>Cu/TiO<sub>2</sub>-based materials for the photocatalytic conversion of CO<sub>2</sub> to methanol in an optofluidic microreactor</b>		
<b>AUTOR</b>	<b>Irene Ibáñez López</b>		
<b>DIRECTOR/CODIRECTOR</b>	<b>Jonathan Albo Sánchez</b>		
<b>TITULACIÓN</b>	Grado en Ingeniería Química	<b>FECHA</b>	18/7/2019

## KEYWORDS

Photo catalysis; optofluidic microreactor; CO<sub>2</sub>; TiO<sub>2</sub>; Cu; CH<sub>3</sub>OH.

## SCOPE

The concentration of CO<sub>2</sub> in the atmosphere reaches higher values each year, (414 ppm in april 2019) leading to a dangerous rise in temperatures on the planet. It is therefore required to develop processes to mitigate the negative effects of this greenhouse gas, as well as to try using new renewable energy sources. In Carbon Capture Utilization (CCU) CO<sub>2</sub> is recycled through different ways of converting CO<sub>2</sub>, such as thermodynamics, biochemistry, photochemistry or electrochemistry [1]. This work focuses on the photo-conversion of CO<sub>2</sub>, a technique capable of using that gas to generate useful products such as alcohols, CO, or HCOOH, among others. This technology is able to generate these products directly under the irradiation of sunlight; becoming a very promising alternative to combating climate change [2]. The production of methanol is one of the maximum potential of this technology, since it allows the obtaining of useful products (such as adhesives and paints) [3], as well as the use of methanol itself as solvent, antifreeze or fuel as the main use, with an specific heat of 2.533 J/g·K.

This work analyses the photo-catalytic conversion of CO<sub>2</sub> in continuous with the use of an optofluidic microreactor with different Cu-based photoactive surfaces, including, Cu<sub>2</sub>O, Cu and Cu/TiO<sub>2</sub> NPs at different metal ratios. The performance is analysed in terms of reaction rate and efficiency for methanol production at the same operating conditions by UV and visible irradiation.

## RESULTS

Productivity (r), in methanol moles per hour and per area, and apparent quantum effectiveness (AQY), which compares the number of electrons involved in CO<sub>2</sub> reduction with those generated on the catalytic surface, have been determined for all experiments done. All work has been carried out under the same conditions as 125 µl/min, 1mg/cm<sub>2</sub> and 85 W/m<sub>2</sub> of flow, catalytic load and irradiance, respectively.

The pure  $\text{TiO}_2$  as photoactive material has maximum productivity of  $r=9.33 \times 10^{-7}$  MeOH mol/cm<sup>2</sup>·h and AQY=2.21% under UV light irradiation. After doping the  $\text{TiO}_2$  with materials based on Cu, both NPs Cu/ $\text{TiO}_2$ , and  $\text{Cu}_2\text{O}$ , in addition to these pure materials, this productivity value has increased considerably, being able to take advantage of the visible light. When the catalytic surface is  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ , with a mass ratio 20/80, the productivity obtained under visible light amounts to  $r=1.83 \times 10^{-6}$  MeOH mol/cm<sup>2</sup>·h and AQY=3.18%, this being the best result obtained under the irradiation of that light. The Cu/ $\text{TiO}_2$  NPs of 6-8 nm particle diameter and 1.1% concentration in Cu have been the best results of  $\text{CH}_3\text{OH}$ , operating under the previously described conditions, but under UV light, the results are  $r=5.25 \times 10^{-6}$  MeOH mol/cm<sup>2</sup>·h and AQY=15%, improving the results obtained in literature in photocatalytic systems based on Cu and conventional reactor configurations.

## CONCLUSIONS

Following the successful implementation of a system based on an optofluidic microreactor for the continuous photoreduction of  $\text{CO}_2$  to methanol, improvements in the efficiency of the system are observed compared to other reactor designs. This is because this type of reactor provides flow control, volume area ratio and matter transfer as main characteristic elements. Constant conditions have been worked out in all the experiments, and the influence of the irradiated light type, particle size used, metal content in the photoactive material, and the effect of the  $\text{TiO}_2$  doping with Cu-based-materials have been evaluated with the aim of maximizing methanol productivity.

The best performance obtained have been the NPs of Cu/ $\text{TiO}_2$  of 6-8 nm of size and 1.1% of charge in UV light, and instead, in visible light has been the  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Future developments in this field are based on finding the most optimal operating conditions for each photoactive material, even trying to recover it, so that one day it can be carried out on an industrial level.

## REFERENCES

- [1] Cheng, X., et al. (2016). *Int. J. Hydrogen Energy*. 41(4), 2457-2465.
- [2] Albo, J., et al. (2015). *Appl. Catal. B. Envirom.*, 176, 26459-26470.
- [3] Habisereutinger, L., et al. (2013), *Angew. Chem.*, 52(29), 7372-7408.

## **AGRADECIMIENTOS**

En primer lugar, me gustaría agradecer a mi director de proyecto Jonathan Albo Sánchez, por aceptar mi propuesta y decidir trabajar conmigo a lo largo de todo el proyecto. También me gustaría expresar mi gratitud a los miembros del Departamento de Ingenierías Química y Biomolecular de la Universidad de Cantabria en la que he estudiado durante 4 años, por sus consejos durante el transcurso del grado, y en especial durante los meses del presente trabajo.

En particular quiero mencionar a mis dos compañeras de trabajo y amigas por los grandes momentos vividos a pesar de la presión y la angustia cuando las cosas no sucedían de la forma esperada.

Por último, me gustaría agradecer a mi familia y amigos el apoyo y cariño que siempre he recibido de su parte sobre todo en los momentos más difíciles y críticos de la carrera.

## Tabla de contenido

1. INTRODUCCIÓN.....	10
1.1 El CO <sub>2</sub> y el cambio climático.....	10
1.2 Captura y utilización del CO <sub>2</sub> .....	11
1.3 Fotorreducción catalítica del CO <sub>2</sub> (fotosíntesis artificial) .....	13
1.4 Reactor micro-optofluídico.....	16
1.5 Materiales fotoactivos.....	17
1.5.1 Óxido de titanio .....	17
1.5.2 Materiales basados en cobre.....	18
2. OBJETIVOS.....	19
3. METODOLOGÍA .....	20
3.1 Descripción del microreactor optofluídico .....	20
3.2 Equipo y configuración .....	21
3.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL .....	23
3.3.1 Preparación de superficies fotoactivas.....	23
3.3.2 Descripción de los materiales utilizados.....	24
3.3.3 Foto-conversión de CO <sub>2</sub> en continuo.....	25
3.4 ANÁLISIS DE LOS DATOS EXPERIMENTALES.....	26
3.4.1 Productividad y rendimiento cuántico aparente.....	26
4. RESULTADOS .....	28
4.1 Efecto del número de usos del TiO <sub>2</sub> .....	28
4.2 Uso de NPs de Cu/TiO <sub>2</sub> como material alternativo.....	29
4.3 Influencia del contenido de metal en las NPs de Cu/TiO <sub>2</sub> .....	31
4.4 Comparativa de las NPs de Cu/TiO <sub>2</sub> con materiales comerciales .....	33
A) Óxido cuproso (Cu <sub>2</sub> O).....	33
B) Materiales puros en Cu a distintos tamaños de partícula.....	35
4.4 TiO <sub>2</sub> dopado con NPs de Cu a distintos tamaños.....	37
4.5 Comparativa con bibliografía.....	40
5. CONCLUSIONES .....	42
6) RETOS Y PERSPECTIVAS EN LA FOTO-CONVERSIÓN DEL CO <sub>2</sub> .....	43
7. BIBLIOGRAFÍA.....	44
8. ANEXOS .....	47
8.1 Caracterización de la planta piloto .....	47
8.2 Caracterización del LED en función de la distancia a la superficie fotoactiva .....	48
8.3 Rectas de calibración de los componentes estudiados .....	49

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Evolución de la concentración de CO <sub>2</sub> en la atmósfera en el observatorio NOAA's Mauna Loa en Hawaii [Ref. 4] .....	9
<b>Figura 2.</b> Opciones de captura y uso del CO <sub>2</sub> [Ref. 4] .....	12
<b>Figura 3.</b> Principio básico de reducción fotocatalítica de CO <sub>2</sub> en un catalizador semiconductor [Ref. 8] .....	13
<b>Figura 4.</b> Bandas de conducción, potenciales de banda de valencia y energías de separación de banda de varios semiconductores en relación con los potenciales redox a pH 7 de algunos de los compuestos en la reducción de CO <sub>2</sub> [Ref. 11] .....	15
<b>Figura 5a.</b> Reactor micro optofluídico. Localización de la micro-celda durante la fase experimental con luz UV.....	19
<b>Figura 5b.</b> Configuración interior de la celda optofluídica.....	19
<b>Figura 6a.</b> Planta piloto experimental para la foto-reducción de CO <sub>2</sub> en una micro celda optofluídica, con un sistema de producción en continuo.....	21
<b>Figura 6b.</b> Esquema de la planta piloto.....	21
<b>Figura 7.</b> Pistola pulverizadora Harder & Steenbeck.....	22
<b>Figura 8a.</b> Variedad de gamas en distintas tintas preparadas con materiales de Cu/TiO <sub>2</sub> .....	23
<b>Figura 8b.</b> Superficie fotoactiva antes y después de ser irradiada con luz UV.....	23
<b>Figura 9.</b> Determinación de la actividad de las partículas de TiO <sub>2</sub> con el número de usos a 125 µL/min, 85 W/cm <sup>2</sup> , y 1 mg/cm <sup>2</sup> de carga del electrodo en la producción de CH <sub>3</sub> OH.....	27
<b>Figura 10.</b> NPs de Cu/TiO <sub>2</sub> a distintos usos con irradiación de luz UV y Vis operando en condiciones normales en la producción de CH <sub>3</sub> OH.....	29
<b>Figura 11.</b> Influencia del contenido de Cu en las NPs Cu/TiO <sub>2</sub> irradiadas con luz UV en la producción de CH <sub>3</sub> OH.....	31
<b>Figura 12:</b> Productividad y AQY del Cu <sub>2</sub> O puro y en combinación con TiO <sub>2</sub> bajo irradiación UV y visible operando en las condiciones normales establecidas para la producción de CH <sub>3</sub> OH.....	33
<b>Figura 13:</b> Productividad (r) y AQY con NPs de 25 y 60-80 nm puras, bajo irradiación UV y visible operando en las condiciones normales establecidas para la producción de CH <sub>3</sub> OH.....	35
<b>Figura 14.</b> Comparativa de los distintos tamaño de partícula de las NPs Cu/TiO <sub>2</sub> estudiadas en cuanto a r y AQY de CH <sub>3</sub> OH.....	37
<b>Figura A1a.</b> Potencia espectral relativa típica vs. Longitud de onda a 25°C. 365nm Emisor Gen2 LED UV.....	46



<b>Figura A1b.</b> Emisor LED de alto rendimiento luminoso Blanco frío.....	46
<b>Figura A2.</b> Recta de calibración del flujo de entrada a la planta mediante una bomba Peristáltica Miniplus 3 Gilson .....	47
<b>Figura B.</b> Irradiancia del LED de luz UV a diferentes distancias al electrodo: 2, 4, 6, 8cm.....	47
<b>Figura C.</b> Irradiancia del LED de luz visible a diferentes distancias al electrodo: 2, 4, 6, 8cm.....	48
<b>Figura D:</b> Recta de calibración de la concentración de metanol detectada en el cromatógrafo de gases GCMS-QP2010 Ultra Shimadzu.....	48
<b>Figura E.</b> Recta de calibración de la concentración de etanol detectada en el cromatógrafo de gases GCMS-QP2010 Ultra Shimadzu.....	49
<b>Figura F:</b> Recta de calibración de la concentración de ácido fórmico detectada en el cromatógrafo iónico.....	49

## LISTA DE TABLAS

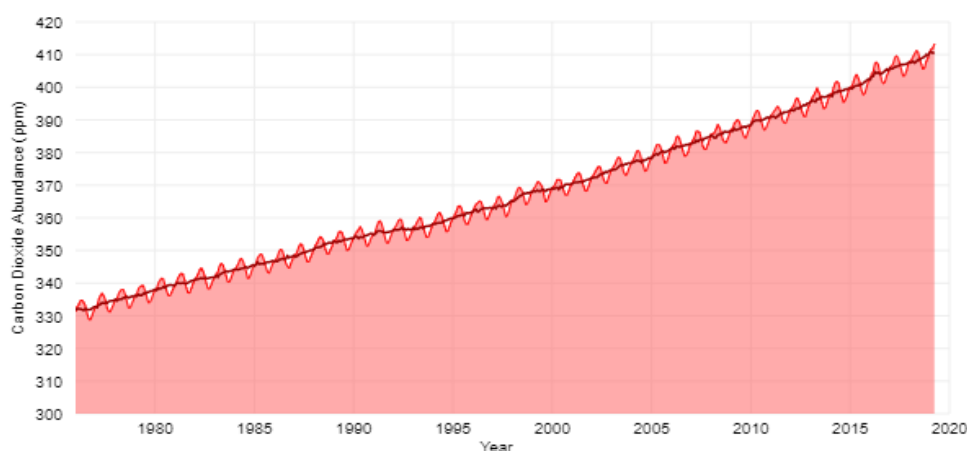
<b>Tabla 1.</b> Materiales utilizados en el trabajo tanto en luz UV como en Visible.....	24
<b>Tabla 2.</b> Valores de HCOOH en los distintos usos del TiO <sub>2</sub> .....	29
<b>Tabla 3.</b> Valores de HCOOH en los distintos usos de las NPs Cu/TiO <sub>2</sub> en UV y Visible.....	31
<b>Tabla 4.</b> Valores de HCOOH en las NPs Cu/TiO <sub>2</sub> en UV .....	32
<b>Tabla 5.</b> Valores de ácido HCOOH con Cu <sub>2</sub> O en UV/Visible con y sin TiO <sub>2</sub> .....	35
<b>Tabla 6.</b> Valores de HCOOH obtenidos con las NPs de Cu en UV/Visible .....	37
<b>Tabla 7.</b> Valores de C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH en las NPs en UV/Visible con TiO <sub>2</sub> .....	39
<b>Tabla 8.</b> Valores de HCOOH obtenidos con las NPs de Cu/TiO <sub>2</sub> en UV/Visible.....	40
<b>Tabla 9.</b> Comparativa de los datos de este trabajo con los obtenidos en bibliografía.....	41

## 1. INTRODUCCIÓN

### 1.1 El CO<sub>2</sub> y el cambio climático

El cambio climático, debido principalmente a la quema de combustibles fósiles, está provocando un efecto negativo significativo en el bienestar humano. El CO<sub>2</sub> constituye un 66% de los gases de efecto invernadero (GEI), sobre otros como el CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, CF-11, CF-12 [1]. El aumento de las temperaturas medias mundiales está trayendo consecuencias costosas para la sociedad, tales como: rendimientos agrícolas reducidos; aumento de las enfermedades humanas y mortalidad prematura; reducción de la disponibilidad de agua dulce; y aumento de las necesidades energéticas, entre otras. Tanto es así que comparando los datos del abril más frío de 1909 con el de 2019, la temperatura se ha elevado en más de 1,6°C [2]. Muchas de las opciones de reducción de carbono disponibles requieren nuevas inversiones de capital significativas o costosos procesos nuevos, que se traducen en un mayor costo unitario para los productos finales.

Los primeros datos registrados datan de 1959, donde la emisión de CO<sub>2</sub> a la atmósfera era de  $0.6 \pm 0.11$  ppm/año, con una tasa de crecimiento actual de  $2.86 \pm 0.26$  ppm al año [3]. Este crecimiento hace que la emisión actual de CO<sub>2</sub> en abril de 2019 sea de casi 414 ppm [2]. La *Figura 1* muestra la significativa evolución de las emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera a lo largo de los años.



**Figura 1.** Evolución de la concentración de CO<sub>2</sub> en la atmósfera en el observatorio NOAA's Mauna Loa en Hawaii [4].

Además, para abril de 2030, la superficie urbana aumentará en 120 millones de hectáreas, casi triplicando la superficie urbana mundial desde 2000 [5]. Una metodología que cada vez se está poniendo más en funcionamiento para hacer frente a este problema, es la denominada *economía circular*, que se basa en que los productos al final de su ciclo de vida útil, puedan ser recuperados y reutilizados como nuevas materias primas para otros bienes, cerrando así el ciclo.

Pero en la actualidad, los incentivos para el cambio son insuficientes porque los daños causados a la sociedad por las emisiones de GEI no son sufragados ni por los compradores ni por los vendedores de productos concretos, y pueden ser ignorados al tomar decisiones de compra. La incapacidad del mercado para compensar adecuadamente esos daños sociales se convierte en una deficiencia del mercado conocida como externalidad negativa. Por todo esto, la única forma de mejorar las condiciones medioambientales que incidan positivamente en nuestro bienestar social, es a través de una intervención reguladora [6].

Paro ello, durante el transcurso de los años se han ido estableciendo acuerdos internacionales para tratar de mitigar el cambio climático, siendo los más representativos el Protocolo de Kioto, que se basa en reducir las emisiones en un 18 % como mínimo con respecto a los niveles de 1990 con el inconveniente de que solo se aplica a unos 70 países desarrollados y el Tratado de París, que tiene un plan de actuación para limitar el calentamiento del planeta por debajo de 2°C.

## **1.2 Captura y utilización del CO<sub>2</sub>**

Se consideran diversas opciones tecnológicas que podrían ayudar a alcanzar la mitigación del cambio climático, incluida la captura y almacenamiento de carbono (CAC).

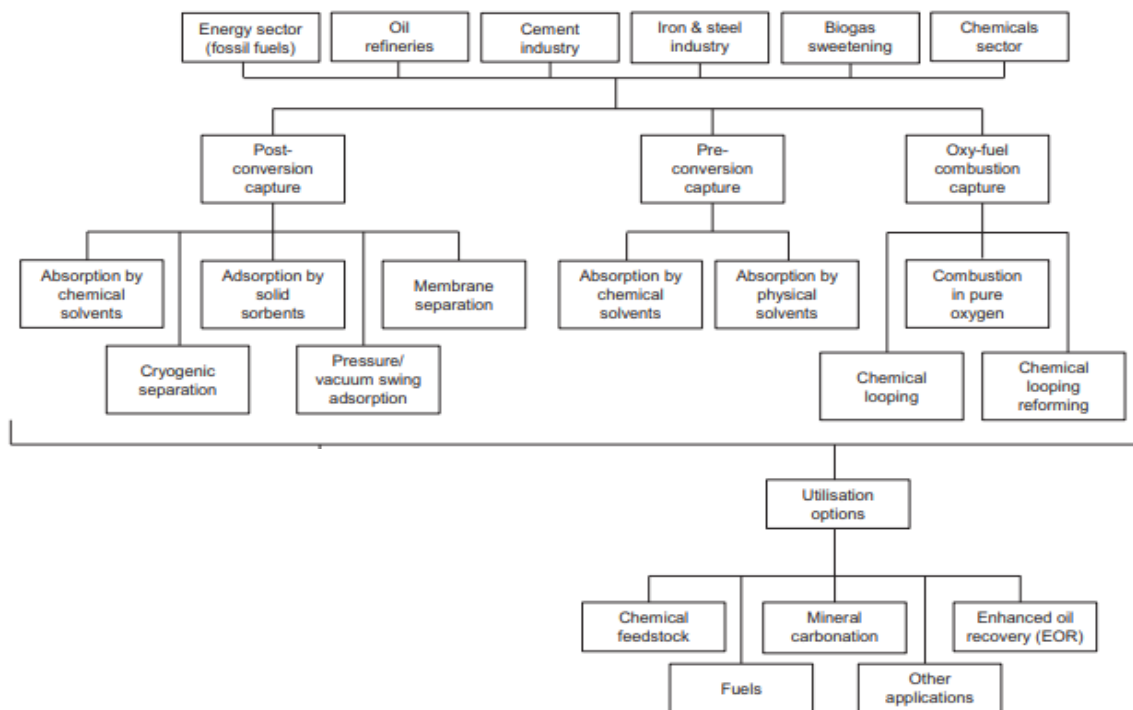
Existe una amplia variedad de sistemas de captura de CO<sub>2</sub>. Estos sistemas de captura de CO<sub>2</sub> se pueden clasificar como:

- Post-combustión, que implica la separación de dicho gas de flujos de gases residuales después de la conversión de la fuente de carbono a CO<sub>2</sub>

- Pre-combustión, que se refiere a la captura de CO<sub>2</sub> generado como un co-producto de una reacción intermedia de un proceso de conversión,
- Combustión de oxi-combustible que sólo puede aplicarse a los procesos que implican la combustión, donde el combustible se quema con oxígeno puro para producir gases de salida con altas concentraciones de CO<sub>2</sub> y libre de nitrógeno y sus compuestos

Sin embargo, esta técnica de almacenamiento se enfrenta a una serie de limitaciones técnicas y económicas que deben superarse antes de poder desplegarse a gran escala. Por ello, se ha desarrollado una solución técnica complementaria denominada captura y utilización del carbono (CUC), que ha comenzado a atraer la atención mundial, ya que plantea la conversión de las emisiones de CO<sub>2</sub> residuales en productos valiosos como productos químicos y combustibles, al mismo tiempo que contribuye a la reducción del cambio climático. Además, el CO<sub>2</sub> tiene la ventaja de ser un recurso renovable de bajo coste y no-tóxico.

El CO<sub>2</sub> capturado puede utilizarse de varias formas dependiendo del uso que se le vaya a dar, como por ejemplo, el uso directo del propio gas en la industria farmacéutica, o como disolvente para la extracción de sabores en el sector alimentario. También se puede utilizar para la mejora de la recuperación de metano de yacimientos carboníferos, para la conversión del gas a productos químicos y combustibles mediante reacciones de carboxilación, o llevando a cabo el proceso de carbonatación mineral, haciendo que el CO<sub>2</sub> reaccione con un óxido metálico para formar carbonatos [7]. En la *Figura 2* se refleja el ciclo completo y las alternativas posibles del tratamiento del CO<sub>2</sub>.



**Figura 2:** Opciones de captura y uso del CO<sub>2</sub> [Editada de ref. 7].

### 1.3 Fotorreducción catalítica del CO<sub>2</sub> (fotosíntesis artificial)

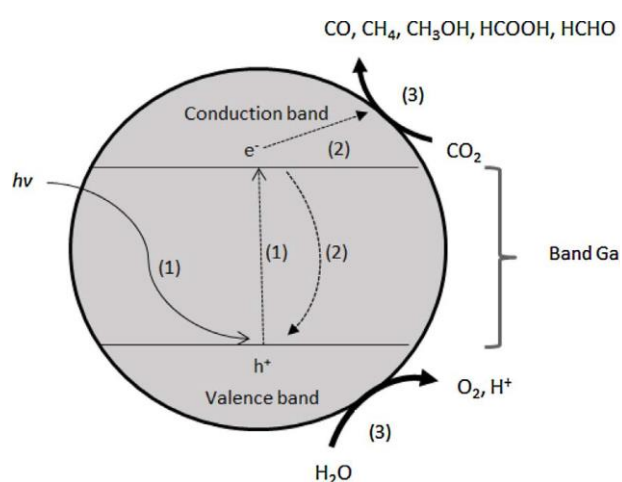
Una de las técnicas más prometedoras para la mitigación del cambio climático es la reducción fotocatalítica del CO<sub>2</sub> sobre materiales semiconductores. En este método, la reacción se produce ya sea en una interfaz líquido sólido o de gas sólido. En este proceso, el agente foto-catalítico suele ser un material híbrido que absorbe la luz, separa las cargas foto-generadas, las transporta a la superficie y proporciona sitios activos para la reacción catalítica [8].

El material semiconductor más empleado hasta la fecha es el TiO<sub>2</sub>. En ocasiones se utiliza un agente sensibilizante, otros materiales, estructuras, e incluso el propio material dopado para mejorar la absorción de luz, especialmente en el rango visible. Se han empleado varias técnicas para hacer que el catalizador sea capaz de operar cuando está siendo irradiado por luz visible. Algunas de dichas modificaciones son el

dopaje de la propia superficie utilizada con metales, no-metales , acoplamiento con otros semiconductores, co-dopaje o la modificación de la superficie a través de materiales orgánicos [6].

El proceso catalítico actual suele ser más eficiente en la superficie de un co-catalizador, aunque también puede proceder en la superficie del semiconductor. Típicamente, se emplean como co-catalizador metales (Pt, Pd, Cu, Ni, etc.) u óxidos metálicos (NiO, Cu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) en forma de nanopartículas (NPs) que forman una estructura compuesta con el semiconductor [7].

El mecanismo de la reacción fotocatalítica del TiO<sub>2</sub> se muestra en la *Figura 3*, donde la *bandgap* es la región de energía que se extiende desde la parte inferior de la banda de valencia vacía (VB) hasta la parte superior de la banda de conducción ocupada (CB). El fenómeno comienza cuando el semiconductor absorbe el fotón de la luz, donde la energía lumínica es mayor que el espacio de banda del semiconductor. Entonces, los electrones excitados de la banda de valencia (VB) a la banda de conducción (CB) dejando así huecos en el VB. Esto hace posible que los pares de electro-huecos foto-generados migren a las superficies del conductor y se recombinen ya sea en la superficie o en el grueso del semiconductor. En esencia la *bandgap* es la energía mínima requerida para excitar un electrón y que pueda así participar en la reacción.

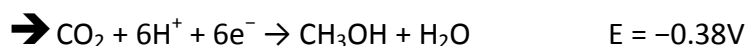
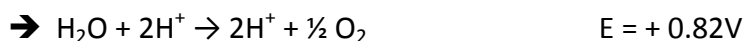


**Figura 3:** Principio básico de reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> en un catalizador semiconductor [8].

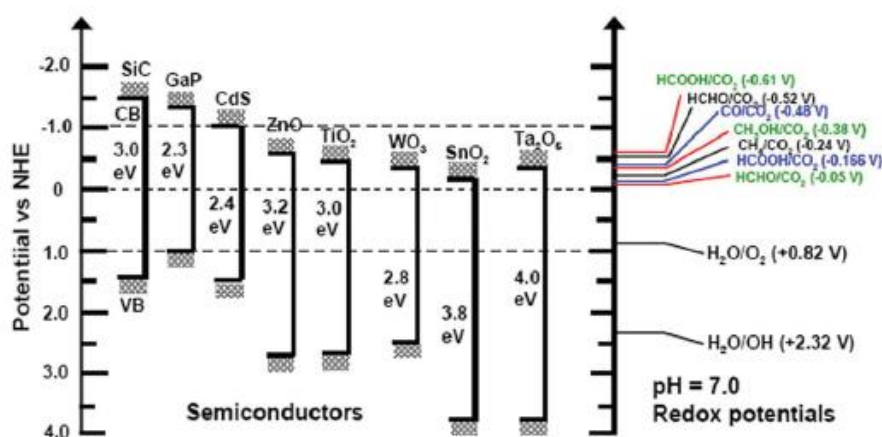
Teóricamente, las reacciones redox podrían ocurrir debido a su energía de banda de conducción y valencia disponible para reducir CO<sub>2</sub> a distintos productos como por ejemplo a ácido fórmico (HCOOH), metanol (CH<sub>3</sub>OH), etanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) y/o metano (CH<sub>4</sub>). Sin embargo, la selectividad de la formación del producto se basa en los electrones necesarios para la reacción, siendo por ejemplo seis los necesarios para la formación de CH<sub>3</sub>OH y dos para HCOOH [8].

Este trabajo se centra principalmente en la obtención de alcoholes, siendo el CH<sub>3</sub>OH el producto principal, cuyos usos pueden ser como combustible, de disolvente, o como producto intermedio para la producción de pinturas, pigmentos u otros.

Para que esto ocurra, el *bandgap* del material debe tener un potencial químico más negativo que el potencial de formación de CH<sub>3</sub>OH. La oxidación del agua participa al mismo tiempo. La energía proporcionada por la excitación de la carga negativa del semiconductor hace que el sistema de reacción ocurra de manera espontánea [9]. Hay dos vías de formación de CH<sub>3</sub>OH, vía CO (monóxido de carbono) o HCOOH como productos intermedios. Se incluye únicamente la vía HCOOH, ya que es la teoría más aceptada del mecanismo.



En la *Figura 4* se reflejan las bandas, los potenciales y las energías de separación de banda de los materiales semiconductores más comunes, incluyendo el TiO<sub>2</sub>.



**Figura 4:** Bandas de conducción, potenciales de banda de valencia y energías de separación de banda de varios semiconductores en relación con los potenciales redox a pH 7 de algunos de los compuestos en la reducción de CO<sub>2</sub> [11].

Uno de los inconvenientes del proceso es que el potencial de reducción del H<sub>2</sub> es más positivo que las reacciones que forman HCOOH (implica 2 e<sup>-</sup>) y más negativas que las que forman CH<sub>3</sub>OH (implica 6 e<sup>-</sup>). Esto se debe a que la reducción de agua consume H<sup>+</sup> y se suplanta al proceso de reducción de CO<sub>2</sub>. Por lo tanto, obtener una alta selectividad y rendimiento de producción en CH<sub>3</sub>OH es un reto. Y para ello, se ha tenido que tomar las medidas previamente enunciadas, como el dopaje, con el fin de mejorar los procesos de multi-reacción [10].

#### 1.4 Reactor micro-optofluídico

El tipo de reactor y sus dimensiones son elementos clave para la eficacia del sistema, así como el tipo de luz utilizada. En cuanto a la fotocatálisis del CO<sub>2</sub>, los equipos existentes para la puesta en marcha de dicho proceso son: reactores de lodos, de fibra óptica, y monolíticos, como principales representantes [12].

Los primeros son los más comunes, pero tienen la desventaja de poseer una alta resistencia al transporte de masa en la interfase gas-líquido, una distribución no uniforme de la luz, reduciendo significativamente la eficiencia e incrementando los costes. Estos problemas se resuelven con la implantación de los reactores de fibra óptica, pero conllevan nuevas dificultades como la fragilidad del equipo, poca durabilidad, además de poseer una baja superficie activa para el proceso fotocatalítico. Por último, los reactores monolíticos, tienen como innovación la presencia de canales



rectos en paralelo que aumenta la eficiencia debido a la alta superficie específica, una baja caída de presión, que facilitan el escalado. Sin embargo, debido a la opacidad del sustrato, la luz no puede penetrar a través de los canales de forma eficiente [13].

Para tratar de superar estas limitaciones, se ha desarrollado una nueva área de trabajo denominada optofluídica, que consiste en el uso de microreactores con el máximo aprovechamiento de la luz, los llamados microreactores optofluídicos (MOPF). Wang et al. ha clasificado los microreactores en distintas categorías, como micro-capilares, micro-canal, multi micro-canal, y microreactores planos, siendo este último el que proporciona una mayor área de contacto con la luz irradiada en el sistema. [14]

La optofluídica proporciona ventajas que no permitían los antiguos diseños previamente mencionados, tales como un control preciso del flujo, una gran relación de área de superficie-volumen y una transferencia de masa mejorada, además de una homogeneidad de la iluminación, que lleva consigo una mejor penetración de la luz en el microreactor.

La incorporación del diseño optofluídico afecta al diseño del fotoreactor de forma positiva, pudiendo reducirse los tiempos de operación, volúmenes de muestra y equipo, convirtiéndose así en una alternativa ideal para la fotocatalisis [14].

Un estudio revela que este tipo de sistemas son capaces de mejorar la conversión hacia  $\text{CH}_3\text{OH}$ , con velocidades de formación de 111.0 mmol/g-cat h, bajo luz UV, con un electrodo de  $\text{TiO}_2$ , lo que supone el doble de productividad obtenida en otras configuraciones de reactor [15].

## **1.5 Materiales fotoactivos**

### **1.5.1 Óxido de titanio**

El material más utilizado para las reacciones fotocatalíticas es el dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) debido a su disponibilidad, estabilidad química, bajo coste y resistencia a la corrosión [16]. Las fases cristalinas más comunes de  $\text{TiO}_2$  son rutilo, anatasa y brookita. La forma anatasa (3.2 eV) es la más adecuada para reacciones fotocatalíticas debido a su mayor superficie, estabilidad y mayor actividad en comparación con el rutilo (3 eV), y la forma brookita (3.4 eV) no es comúnmente accesible, difícil de

sintetizar y no se ha probado para reacciones fotocatalíticas. Su *bandgap* oscila entre los 3 - 3.2 eV [17].

Además, el  $\text{TiO}_2$  tiene una alta tasa de recombinación de par electrón/hueco en comparación con la tasa de interacción química con las especies adsorbidas para reacciones redox. La *Figura 3* ilustra el mecanismo de fotorreducción del  $\text{CO}_2$ , y la *Figura 4* el umbral de potencial redox en el que tiene que estar el dador para que la reacción sea posible; es decir superior a la VB (+2.8 eV) e inferior a la CB (-0.39 eV) en la forma anatasa [18].

El principal inconveniente es que sólo está activo cuando es irradiado por luz UV, debido a su banda ancha (el electrón se excita bajo la irradiación de luz UV ( $\lambda < 380$  nm, como se ve en el *Anexo 8.1*) debido a su rápida recombinación de cargas fotogeneradas y a que esta energía es más grande que la brecha de banda de  $\text{TiO}_2$ , lo que hace que no sea tan efectivo bajo la luz del sol. Diversos métodos, como el dopaje metálico o, el acoplamiento con otros semiconductores entre otros, han sido utilizados y estudiados por los investigadores para modificar el  $\text{TiO}_2$  con el fin de convertirlo en un catalizador más activo para la fotoconversión de  $\text{CO}_2$  [16].

### **1.5.2 Materiales basados en cobre**

Como se describe en la sección anterior, la brecha de banda ancha de  $\text{TiO}_2$  limita su uso en el rango de luz visible, además de que los valores de productividad obtenidos hasta la fecha no son suficientemente altos para llevar a cabo este proceso a nivel industrial. Generalmente, el dopaje de  $\text{TiO}_2$  con un metal conduce a la extensión de la gama espectral de absorción de luz debido al cambio en la estructura de banda electrónica. Dopando el  $\text{TiO}_2$  con metales de transición (Cu), se ha comprobado que mejora la actividad fotocatalítica, posiblemente debido al cambio de la estructura electrónica, lo que hace que la región de absorción pase de los rayos UV a la luz visible [16].

El uso de Cu como material dopante con el  $\text{TiO}_2$ , sirve como “trampas” para electrones que surgen del  $\text{TiO}_2$ . Este intercambio de electrones y orificios ralentiza la recombinación de electrones e iones de  $\text{H}^+$  dentro de la matriz de  $\text{TiO}_2$ , y, por lo tanto, aumenta la probabilidad de transferencia de electrones al  $\text{CO}_2$  adsorbido y la

generación de los productos intermedios como el HCOOH, que tras el paso de la reacción, lleva a la producción de CH<sub>3</sub>OH [19].

*Lianjun Liu et al.* determinó que la brecha de banda estrecha del catalizador Cu/TiO<sub>2</sub> dominada por Cu<sup>+</sup> oscila entre 2.85 y 2.89 eV. [20]. Otra opción es el uso de Cu<sub>2</sub>O, un material que exhibe un gran potencial para aplicaciones en el campo de la conversión de energía solar debido a sus ventajas tales como bajo precio, absorción de luz visible y una brecha de banda ajustable [2 – 2.2 eV]. La hetero-unión de Cu<sub>2</sub>O con TiO<sub>2</sub> para formar un complejo, puede mejorar la capacidad de absorción de luz y la actividad fotocatalítica en la reducción de CO<sub>2</sub> [20].

Una tercera opción es el uso de NPs de Cu/TiO<sub>2</sub>, sobre en una matriz de TiO<sub>2</sub> sometidos a radiación UV, de modo que puedan capturar los electrones foto-excitados del TiO<sub>2</sub> (debido a la fotocatálisis). Esto conduce a un fenómeno conocido como “fotocromismo multicolor”, capaces de absorber la luz-visible [21].

## 2. OBJETIVOS

Tras la evidente necesidad de la toma de medidas contra el cambio climático, y en particular con las emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera, el propósito de este trabajo es el estudio de la obtención de productos de interés, centrándose en la producción de alcoholes y, más específicamente, CH<sub>3</sub>OH, con la foto-conversión de CO<sub>2</sub> en continuo en un reactor micro-opto-fluídico a través de la aplicación de distintas superficies fotoactivas basadas en Cu. Por lo tanto, los objetivos del presente estudio son:

- Operación de un sistema experimental basado en un microreactor optofluídico para la fotorreducción del CO<sub>2</sub> en continuo en CH<sub>3</sub>OH.
- Preparación de distintas superficies fotoactivas con distintos materiales de Cu y de TiO<sub>2</sub>.
- Estudio y análisis del funcionamiento del sistema en términos de velocidad de reacción y rendimiento cuántico aparente, para la conversión de CO<sub>2</sub> a CH<sub>3</sub>OH.
- Comparativa de los resultados obtenidos con los reportados en la literatura.

### 3. METODOLOGÍA

#### 3.1 Descripción del microreactor optofluídico

El microreactor consta de dos placas rectangulares de polimetilmetacrilato (PMMA) con cavidades hechas a medida con el fin de insertar dos juntas de vitón para colocar una capa de polímero (que hace de barrera preventiva a posibles fugas y desviaciones de la corriente líquida), debajo de la superficie fotoactiva, y por último una placa adicional de acero inoxidable que se coloca sobre el sistema aportando solidez al microreactor.

Dicha placa metálica tiene en el centro un orificio cuadrado de  $1\text{ cm}^2$  de área, que determina así la superficie activa e iluminada del material fotoactivo. Al igual que las placas de metacrilato, esta placa tiene también otros dos agujeros en la parte superior e inferior central para permitir la entrada y salida del líquido del sistema, como se comprueba en la *Figura 5*.



**Figura 5:** Reactor micro optofluídico (a) Localización de la micro-celda durante la fase experimental con luz UV. (b) Configuración interior de la celda optofluídica.

El motivo principal de uso del PMMA como material para las placas separadoras es que proporciona una distribución uniforme de la luz. La luz incide directamente en el material fotosensible, donde el líquido está fluyendo por la ranura de los moldes que han sido diseñados para controlar el camino del líquido, haciendo así que ocurra la reacción.

Los LED que se utilizan para que se lleve a cabo la reacción, tanto el de luz visible ( $\lambda$  longitud de onda con pico en 450nm) como el de ultravioleta (entre 365-370nm) están

colocados en el centro de una placa de metal para que al catalizador le llegue la luz de la forma más homogénea y perpendicular posible. Uno de los factores principales de medida de la eficacia de este sistema es la irradiación de la luz, que depende en primera instancia de la distancia entre el LED y la superficie activa. Dicha variable se modifica gracias a la presencia de dos tornillos a los extremos centrales del microreactor, que permiten mover las placas de los LEDs teniendo así un control de la distancia y de la potencia a la que se está trabajando como puede verse en la *Figura 6a*.

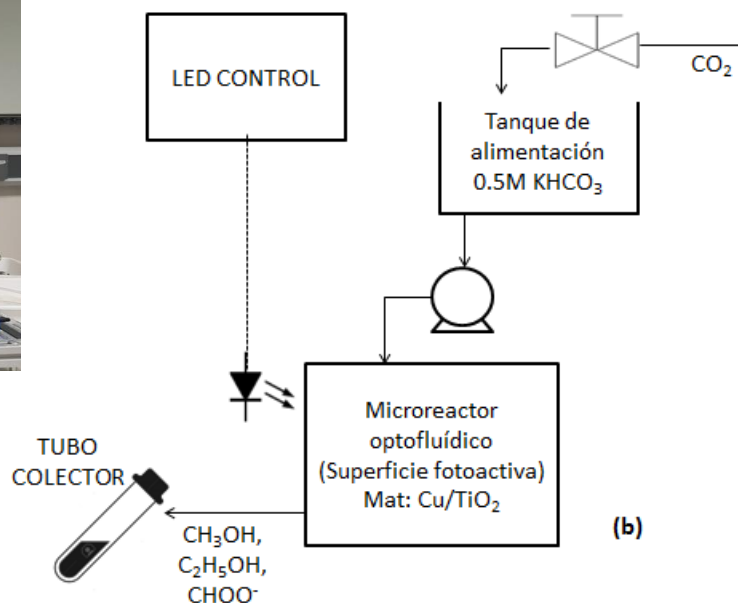
### **3.2 Equipo y configuración**

El sistema está equipado de los siguientes elementos, como se muestra de forma ilustrativa en la *Figura 6*:

- Tanque agitado de alimentación
- Agitador magnético para el tanque de alimentación
- Bomba Peristáltica Miniplus 3 Gilson
- Caudalímetro
- Caja de aislamiento lumínico para situar el microreactor
- Panel de control del equipo que incluye:
  - Sistema de apagado y encendido de la bomba
  - Interruptor del LED
  - Control de la potencia del LED



(a)



(b)

**Figura 6:** (a) Planta piloto experimental para la foto-reducción de  $\text{CO}_2$  en una micro celda optofluídica, con un sistema de producción en continuo. (b) Esquema de la planta piloto.

Aparte del equipo propiamente situado en la planta de trabajo, hay otros elementos que son necesarios en la fase experimental como son: Pistola *Harder y Steenbech*, una campana, una placa calefactora y un agitador ultrasónico *H-D Selecta P* para la preparación de la tinta y las superficies fotoactivas. Para la medida de la temperatura en el microreactor durante el proceso, se necesita también un termómetro infrarrojo, y para realizar tener un control de la irradiancia en la celda, se hace uso de un radiómetro *Delta OHM HD 2102.1*.

Para la medición de alcoholes, se utiliza un cromatógrafo de gases (GCMS-QP2010 Ultra Shimadzu) con un detector destructivo de llama (FID) para la identificación de productos.

Por otro lado, para realizar medidas de  $\text{HCOOH}$ , se recurre a un cromatógrafo iónico (Dionex ICS 1100); es un equipo no destructivo que tiene un detector de conductividad. El equipo tiene una columna cuya fase móvil es carbonato, la cual retiene los aniones presentes en la muestra.

### 3.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

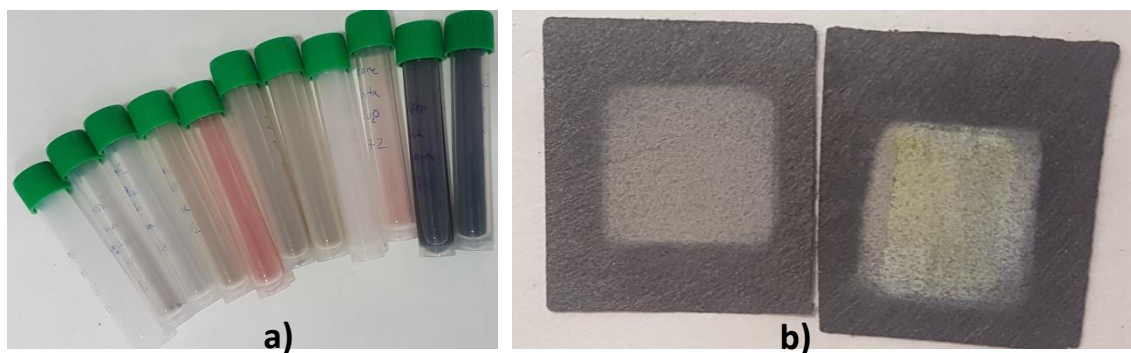
#### 3.3.1 Preparación de superficies fotoactivas

Para la preparación de las superficies fotoactivas se necesita papel de carbono poroso TGP-H60 (Toray Inc.), una pistola pulverizadora, como se muestra en la *Figura 7*, una campana de gases, y por supuesto la tinta que contiene el material fotoactivo. Además, se requiere de una balanza para controlar la carga del material en los soportes carbonosos.



**Figura 7:** Pistola pulverizadora Harder & Steenbeck

El área activa de los electrodos es de  $2.25 \text{ cm}^2$ , pero una vez que se introduce en la celda, la placa superior de acero inoxidable lo delimita a  $1 \text{ cm}^2$ . La tinta catalítica se hace con una combinación del material (Sigma Aldrich  $\text{TiO}_2$ ), con el tipo de cobre (Cu) correspondiente en la proporción elegida, Nafion® dispersión 5 wt.% (Alfa Aesar) como aglutinante e isopropanol (IPA) (Sigma Aldrich) como disolvente, con una proporción 70/30 catalizador/Nafion en masa y un 3% en sólidos. Esta mezcla se pone a sonicar durante unos 30 minutos a temperatura ambiente, para homogeneizar la tinta [22]. Una vez que la tinta está lista, se procede a dispersar el material en el papel de carbono encima de una placa agitadora, aplicando  $100^\circ\text{C}$  para la evaporación del disolvente. Una vez que se alcanza la carga requerida, y tras el completo secado de las superficies fotosensibles, se guardan en bolsas de plástico protegiéndoles así de la luz y de la humedad del ambiente.



**Figura 8:** (a) Variedad de gamas en las distintas tintas preparadas con materiales de Cu/TiO<sub>2</sub> (b) Superficie fotoactiva antes y después de ser irradiada con luz UV.

### 3.3.2 Descripción de los materiales utilizados

**Tabla 1:** Materiales utilizados en el trabajo tanto en luz UV como en Visible.

MATERIALES	Tamaño de la partícula de Cu	Ratio metal /TiO <sub>2</sub> (en peso)
Óxido de titanio puro (TiO <sub>2</sub> ) P25	-	0/100
NPs de Cu/TiO <sub>2</sub>	6-8 nm	20/80
		1.1/98.9
		2.5/97.5
		4.5/95.5
Óxido cuproso (Cu <sub>2</sub> O)	< 5 μm	100/0
		20/80
NPs de Cu 25	25 nm	100/0
		20/80
NPs de Cu 60-80	60-80 nm	100/0
		20/80



Los materiales comerciales provienen de la casa *Sigma Aldrich*, y son, el  $\text{TiO}_2$ , el  $\text{Cu}_2\text{O}$ , y las NPs de Cu de 25 y 60-80 nm, el resto no se encuentran en el mercado, y han sido preparados en el laboratorio de la Universidad de Cantabria. Las NPs de 6-8 nm han sido sintetizadas en medio líquido iónico, en la Universidad Federal do Rio Grande do Sul (Brasil), el cual permite controlar de forma muy efectiva el tamaño y forma de las partículas, adaptándose así el material para poder llevar a cabo aplicaciones específicas [23]. El resto de materiales presentes en la *Tabla 1*, han sido preparados combinando el  $\text{TiO}_2$  con los distintos materiales, en las proporciones de peso elegidas.

### **3.3.3 Foto-conversión de $\text{CO}_2$ en continuo**

-Preparación de la celda micro-optofluídica: Una vez se ha dispuesto el microreactor, se procede al cierre y apriete del mismo mediante un sistema compuesto por 10 tornillos insertados en ranuras situadas en las placas, que mantienen la celda bien cerrada, con precaución de no provocar sobrepresiones.

-Selección de la disolución saturada en  $\text{CO}_2$ : Este es un paso clave para la eficiencia en la producción de  $\text{CH}_3\text{OH}$ . En este trabajo se va a tomar una disolución de 0.5 M  $\text{KHCO}_3$  que previsiblemente favorecerá la producción de alcoholes [15]. Está situada dentro del tanque de alimentación, que se pone en contacto con  $\text{CO}_2$  durante unos 15-20 minutos cuando se alcanza la saturación. Esta disolución va a ser bombeada hacia el microreactor para que tenga lugar así la reacción con un flujo controlado. El uso de disoluciones tampón para este tipo de mecanismos, proporcionan unas concentraciones en el equilibrio bajas, y no hay una excesiva variación de pH, debido a su carácter regulador, lo que favorece la reacción [12].

-Selección de las variables de operación: Las variables determinantes son el flujo, la irradiancia del LED y carga del catalizador, tomándose 125  $\mu\text{L}/\text{min}$ , 85  $\text{W}/\text{cm}^2$ , 1  $\text{mg}/\text{cm}^2$  respectivamente. La toma de dichos valores se basa en los mejores resultados de un trabajo previo en el mismo sistema experimental [24].

-Sistema de entrada y salida del fluido: Una vez preparada la micro celda, se dispone a la conexión de la alimentación con el tubo colector de la muestra producto. Hay que hacerlo de forma cuidadosa para evitar de nuevo la sobrepresión en el sistema,

pudiendo provocar daños en él, además de poder provocar que el fluido cambie de ruta. Una vez que llegue al tubo, se obtiene la muestra a analizar.

-Tubo colector de muestra: Los tubos utilizados tiene una capacidad de 10 ml. Se toman entre 2 y 3 muestras para el análisis de los distintos productos obtenidos, una vez que se alcanzado el estado estacionario para asegurar un resultado fiable.

-Rectas de calibración del flujo de la bomba y de la irradiancia: Para tener una certeza de que se bombea el flujo deseado y que al sistema le llega la intensidad de luz requerida, se incluyen en los Anexos las rectas de calibración correspondientes relacionando la capacidad teórica con la real de los equipos.

-Disoluciones patrón: Una vez estén las muestras listas para analizar en los cromatógrafos, se procede a su análisis mediante la previa inserción de disoluciones producto patrón a concentraciones conocidas para asegurarse que el equipo funciona correctamente.

. Análisis en los cromatógrafos: Se analizan las muestras seleccionadas, incluyendo disoluciones patrón guía y agua como blanco para el lavado de la columna a lo largo de la medición.

### **3.4 ANÁLISIS DE LOS DATOS EXPERIMENTALES**

El rendimiento del sistema es medido en los cromatógrafos tras la irradiación en la superficie del catalizador durante 90 minutos aproximadamente, cuando el sistema está estabilizado. Esto se evalúa con la concentración de  $\text{CH}_3\text{OH}$ , además de  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  Y  $\text{HCOOH}$ . Se toma la media de las medidas de cada experimento, desechando los valores que son el doble o la mitad del valor medio, calculándose así el error experimental como la desviación estándar de dichas mediciones. (aproximadamente un 10%).

#### **3.4.1 Productividad y rendimiento cuántico aparente**

La productividad se define como los moles de producto obtenidos que se generan en una unidad de tiempo por unidad de área ( $\text{mol/h}\cdot\text{cm}^2$ ). Esta es una forma sencilla y eficiente de evaluar cuan de bueno es el sistema optofluídico en distintas condiciones de trabajo.

$$\text{Productividad (P)} = \text{Concentración (mol} \cdot \text{L}^{-1}) \cdot \text{Flujo (L} \cdot \text{h}^{-1}) \cdot \text{Área}^{-1} (\text{cm}^{-2}) \quad [\text{Ec. 1}]$$

El rendimiento cuántico es el ratio entre el número de moléculas de producto, formadas por cada fotón de luz absorbida por el compuesto responsable de la formación del producto, en una determinada longitud de onda. Este parámetro es difícil de determinar [25].

Por ello se define el rendimiento cuántico aparente (AQY), que compara los electrones utilizados en la reducción del CO<sub>2</sub> a productos de interés, con lo que saltan de la capa de valencia a la de conducción. Este parámetro aparente, asume que cada fotón que irradia sobre la superficie catalítica, provoca el salto de un electrón a la banda de conducción, pudiendo así contribuir a la formación del producto.

El flujo de fotones de entrada se puede determinar acorde a la siguiente expresión:

$$\text{Flujo de fotones de entrada: } \frac{I (\text{W} \cdot \text{m}^{-2}) \cdot A (\text{m}^{-2}) \cdot \lambda (\text{m})}{h (\text{J} \cdot \text{s}) \cdot c (\text{m} \cdot \text{s}^{-1})} \quad [\text{Ec. 2}]$$

Cuyos parámetros se definen como:

I = Irradiancia en la superficie catalítica, medida con radiómetro (W · m<sup>2</sup>)

A = Superficie catalítica expuesta a irradiación (m<sup>2</sup>)

λ = Longitud de onda (m)

h = Constante de Plank (J · s)

c = Velocidad de la luz (m · s<sup>-1</sup>)

$$\text{AQY (\%)} = \frac{N_E \cdot N_A \cdot \text{mol } \text{CH}_3\text{OH}}{\text{Flujo de fotones de entrada (s}^{-1}) \cdot \text{tiempo (s)}} \cdot 100 \quad [\text{Ec. 3}]$$

Siendo:

N<sub>E</sub> = Número de electrones requeridos en la reacción de reducción (-)

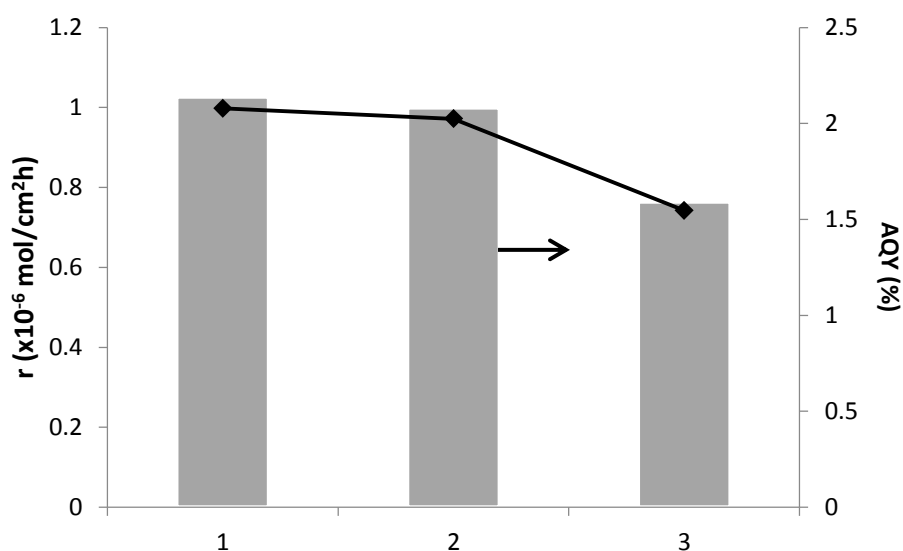
N<sub>A</sub> = Número de Avogadro

## 4. RESULTADOS

### 4.1 Efecto del número de usos del TiO<sub>2</sub>

El primer paso es la experimentación con el material comercial más común para este tipo de procesos, el TiO<sub>2</sub>. Se estudió el efecto de los usos de dicho material cuando se irradia con luz UV, (siempre a las mismas condiciones de 125  $\mu\text{L}/\text{min}$ , 85  $\text{W}/\text{cm}^2$ , y 1  $\text{mg}/\text{cm}^2$  de carga de la superficie fotoactiva). Dicho resultado se evalúa en términos de productividad de CH<sub>3</sub>OH, y rendimiento cuántico aparente (AQY) en  $\text{mol}/\text{h}\cdot\text{cm}^2$  y %, respectivamente. Se experimentó utilizando la superficie fotoactiva 3 veces, observándose una caída de la productividad con el tiempo.

A continuación, en la *Figura 9* se muestra dicha pérdida de productividad únicamente con irradiación de luz UV, ya que el TiO<sub>2</sub> no es activo en el rango de luz visible (véase en el *punto 1.5.1*).



**Figura 9.** Determinación de la actividad de las partículas de TiO<sub>2</sub> con el número de usos a 125  $\mu\text{L}/\text{min}$ , 85  $\text{W}/\text{cm}^2$ , y 1  $\text{mg}/\text{cm}^2$  de carga del electrodo en la producción de CH<sub>3</sub>OH.

Tras la visualización de los resultados de la gráfica, queda de manifiesto que no se debe utilizar el electrodo en más de dos ocasiones porque se produce una caída de productividad apreciable, asociado, inicialmente, al envenenamiento de la superficie

fotoactiva y/o al desprendimiento del material, tal y como se discute en la literatura [10].

En la *Tabla 2*, se adjuntan los resultados obtenidos de HCOOH (producto intermedio en la formación de CH<sub>3</sub>OH) para el TiO<sub>2</sub> con 1, 2 y 3 usos en luz UV.

**Tabla 2:** Valores de HCOOH en los distintos usos del TiO<sub>2</sub>.

TiO <sub>2</sub> (Nº uso)	Concentración (ppm)	PRODUCTIVIDAD x10 <sup>-7</sup> (mol/h·cm <sup>2</sup> )	AQY (%)
1	1.2	1.96	0.14
2	1.25	2.04	0.15
3	1.35	2.20	0.16

En comparación a los datos de CH<sub>3</sub>OH obtenidos, los de HCOOH son de menor orden, y como consecuencia, resultan en valores de AQY inferiores a 0.16%. Se observa, por tanto, que con el tiempo la reacción cambia su selectividad, siendo más favorable la formación de HCOOH. El resto de mediciones se realizarán siempre a las mismas condiciones previamente mencionadas. A estas condiciones se las va a denominar “*condiciones normales de operación*”:

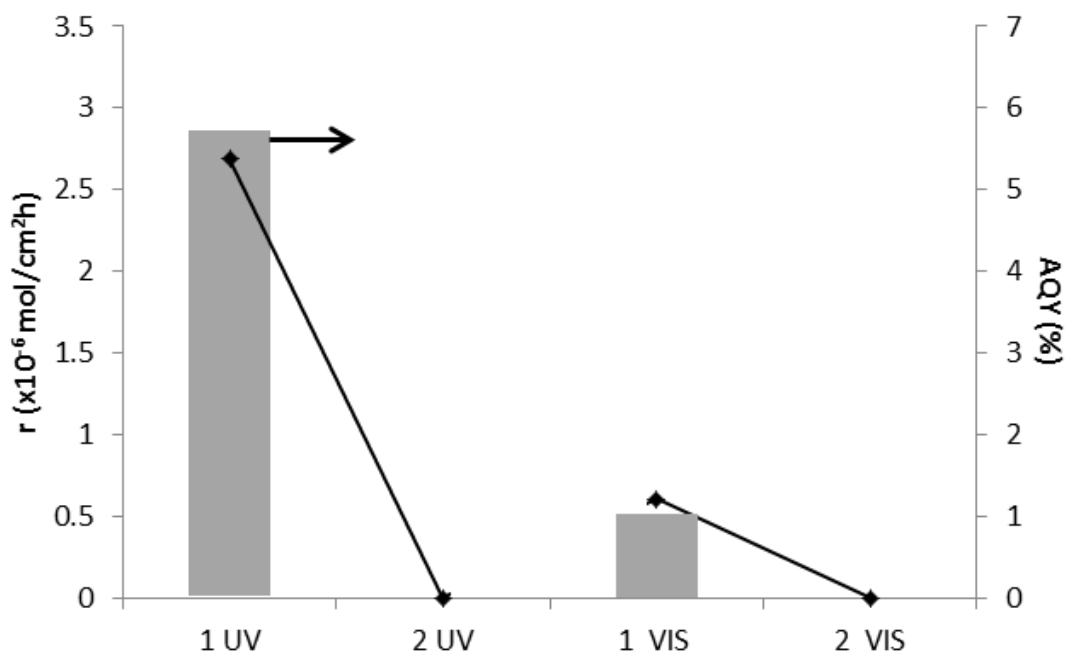
- Caudal de la disolución saturada: 125 µL/min
- Carga del catalizador en la superficie fotoactiva: 1 mg/cm<sup>2</sup>
- Irradiancia: 85 W/cm<sup>2</sup>

La irradiancia se modula atendiendo a las gráficas que se encuentran en el *Anexo 8.2*. Se evalúa posteriormente la actividad de distintos materiales basados en Cu a 90 minutos de operación, donde el sistema alcanza un estado pseudo-estacionario.

#### 4.2 Uso de NPs de Cu/TiO<sub>2</sub> como material alternativo

El material a tratar en este punto son nano-partículas de Cu (20%)/TiO<sub>2</sub>. Se va a operar en *condiciones normales* para poder realizar una comparación con los resultados

obtenidos con  $\text{TiO}_2$ . Se evalúan de nuevo el número de usos y el efecto del tipo de LED a utilizar (UV y Vis).



**Figura 10.** NPs de  $\text{Cu/TiO}_2$  a distintos usos con irradiación de luz UV y Vis operando en condiciones normales en la producción de  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

La Figura 10 muestra que, en ambos casos, tras el uso de la superficie fotoactiva una única vez, la productividad de  $\text{CH}_3\text{OH}$  es nula, en desventaja con el  $\text{TiO}_2$  que presenta una bajada notable posteriormente, en el tercer uso. Esto es debido a que probablemente se esté produciendo un desprendimiento del material de la superficie, o procesos de oxidación-reducción de la superficie fotoactiva, como se puede observar en el cambio de color en la Figura 9b. Por el contrario, las NPs permiten el aprovechamiento de la luz visible, lo que es un punto a favor de la economía circular. Este material presenta unos resultados de productividad y consecuentemente de AQY más elevados que el  $\text{TiO}_2$  con luz UV, con unos valores de  $r = (2.68 \pm 1) \times 10^{-6} \text{ CH}_3\text{OH mol/cm}^2\cdot\text{h}$  con un  $\text{AQY} = 5.75\%$ .

En cuanto al resultado presentado con luz visible, este material permite el uso de luz natural. Por lo que se concluye que las NPs son un material muy efectivo para la fotoconversión de  $\text{CO}_2$  a  $\text{CH}_3\text{OH}$  en un micro reactor optofluídico en continuo, pero solo

con un único uso del material fotoactivo. Por dicho motivo, solo se llevarán a cabo experimentos con un único uso.

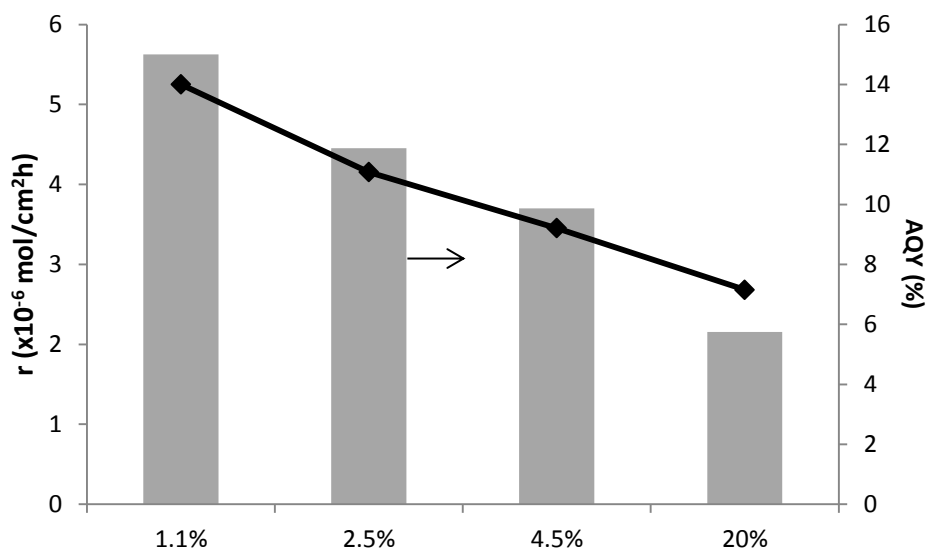
En este caso, los valores obtenidos de HCOOH son mayores en el segundo uso del material, con valores de  $r = (1.6 \text{ y } 1.8) \times 10^{-7} \text{ HCOOH mol/cm}^2 \cdot \text{h}$  con un AQY=0.19 y 0.05 % con la irradiancia de luz UV y visible, respectivamente, por lo que de nuevo, parece que cambia la selectividad de la reacción.

**Tabla 3:** Valores de HCOOH en los distintos usos de las NPs Cu/TiO<sub>2</sub> en UV y Visible.

TiO <sub>2</sub> (Nº uso) / luz	Concentración (ppm)	PRODUCTIVIDAD $\times 10^{-7} (\text{mol/h} \cdot \text{cm}^2)$	AQY (%)
1 / UV	1.65	2.69	0.20
2 / UV	2.11	3.52	0.25
3 / UV	2.45	4	0.28
1 / VISIBLE	0.5	0.81	0.05
2 / VISIBLE	1.15	1.87	0.11
3 / VISIBLE	1.82	2.86	0.17

#### 4.3 Influencia del contenido de metal en las NPs de Cu/TiO<sub>2</sub>

Se analiza la influencia que tiene el contenido del metal Cu en las NPs de Cu/TiO<sub>2</sub> en términos de productividad y eficiencia para la formación de CH<sub>3</sub>OH. Dicha evaluación se va a realizar mediante la irradiación de luz UV, ya que los mejores resultados de las NPs previamente estudiadas se dieron bajo dicha luz. La *Figura 11* muestra la influencia de esta variable.



**Figura 11.** Influencia del contenido de Cu en las NPs Cu/TiO<sub>2</sub> irradiadas con luz UV en la producción de CH<sub>3</sub>OH.

Como se puede observar, a medida que aumenta la concentración de Cu en las NPs se pierde productividad de CH<sub>3</sub>OH, y por el contrario aumenta la producción de HCOOH, como se puede ver en la *Tabla 4*.

**Tabla 4:** Valores de HCOOH en las NPs Cu/TiO<sub>2</sub> en UV.

Cantidad de metal (%)	Concentración (ppm)	PRODUCTIVIDAD $\times 10^{-7}$ (mol/h·cm <sup>2</sup> )	AQY (%)
1.1	0.11	0.28	0.02
2.5	0.25	0.41	0.03
4.5	0.4	0.65	0.05
20	0.72	1.14	0.08

Se encuentra así, un valor mayor de productividad que con concentración de Cu de un 20% previamente estudiada, ascendiendo así a  $r = (5.251 \pm 0.6) \times 10^{-6}$  CH<sub>3</sub>OH mol/cm<sup>2</sup>·h con un AQY=15%.

En principio, más carga de Cu puede aumentar el rendimiento de CH<sub>3</sub>OH debido a la mayor cantidad de sitios activos. Sin embargo, la foto actividad de cada sitio de Cu



disminuye con más carga de Cu, debido probablemente a un efecto apantallamiento del material semiconductor ( $\text{TiO}_2$ ) de la superficie.

El exceso de carga de Cu puede enmascarar la superficie de  $\text{TiO}_2$  debido a una aglomeración de las partículas, lo que no favorece el acceso a los sitios activos, reduciéndose la capacidad de foto-excitación, por lo que hay que trabajar con una cantidad óptima de carga de Cu [26].

Estas NPs al 1.1% de Cu son las únicas que presentan  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  como producto, con un valor de  $r = (1.798 \pm 0.3) \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^2 \cdot \text{h}$  con un AQY=1.02%, lo cual es significativo, ya que es un producto más reducido y que por tanto, conlleva a una reacción más compleja debido a la necesidad de participación de más electrones en la reacción..

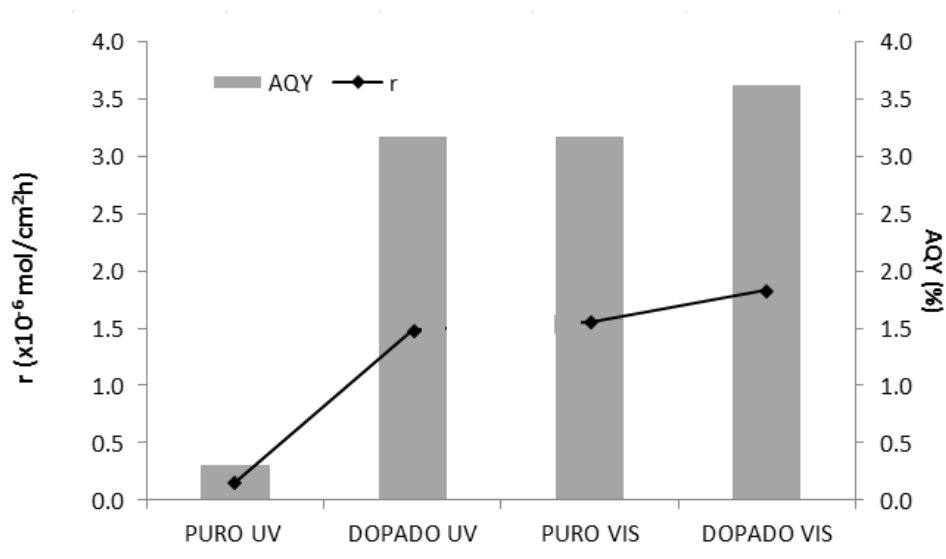
Estos materiales, con la desventaja de no ser comerciales, pueden mejorar el proceso de forma significativa.

#### **4.4 Comparativa de las NPs de Cu/ $\text{TiO}_2$ con materiales comerciales**

Se realiza, un estudio comparativo de materiales comerciales para la fotorreducción de  $\text{CO}_2$  a  $\text{CH}_3\text{OH}$ , evaluando el tipo de material, el efecto del dopaje con  $\text{TiO}_2$  y la influencia del tipo de luz con el que se trabaje, en términos de productividad y AQY.

##### **A) Óxido cuproso ( $\text{Cu}_2\text{O}$ )**

El primer material a analizar es el  $\text{Cu}_2\text{O}$  (más información en *Tabla 1*). En la *Figura 12* se representa la productividad y AQY de dicho material puro y combinado con  $\text{TiO}_2$  en luz UV y visible.



**Figura 12:** Productividad y AQY del Cu<sub>2</sub>O puro y en combinación con TiO<sub>2</sub> bajo irradiación UV y visible operando en las condiciones normales establecidas para la producción de CH<sub>3</sub>OH.

El Cu<sub>2</sub>O puro en luz UV no tiene un valor muy alto en comparación a las NPs estudiadas, pero si se le mezcla con TiO<sub>2</sub>, proporciona altas cantidades de CH<sub>3</sub>OH. Al trabajar con el LED de luz visible, el propio óxido puro proporciona una productividad en el alcohol mayor incluso que dicho material combinado con el titanio empleando luz UV. Después al mezclar el Cu<sub>2</sub>O, de nuevo con el TiO<sub>2</sub>, la productividad es un 15% más elevada que en el caso de trabajar con el óxido puro.

Además de permitir el aprovechamiento de luz visible, proporciona unos resultados superiores al uso de luz UV. Además, el efecto de dopar TiO<sub>2</sub> con dicho material, tiene un impacto positivo en la obtención de CH<sub>3</sub>OH, sobre todo cuando se trabaja en luz UV, debido al ajuste del *bandgap* que permite operar con dicha luz. Con esta combinación, se trata de reducir gran ancho de banda óptico que solo absorbe a longitudes de onda menores a 400 nm, provocando un corrimiento de la absorción hacia zonas de menor energía. Además, este tipo de dopaje metal-semiconductor, permite la transferencia de electrones del semiconductor al metal, que acelera la captura de los electrones por los oxidantes [24].

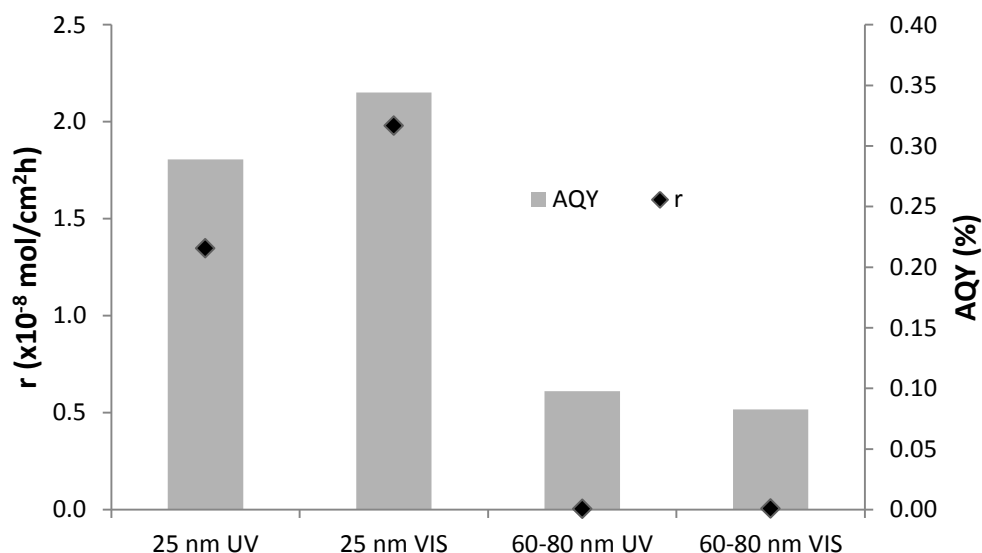
**Tabla 5:** Valores de ácido HCOOH con Cu<sub>2</sub>O en UV/Visible con y sin TiO<sub>2</sub>.

Material	LED	PRODUCTIVIDAD	
		$\times 10^{-7}(\text{mol/h}\cdot\text{cm}^2)$	AQY (%)
<b>Cu<sub>2</sub>O puro</b>	UV	7.09	0.51
<b>Cu<sub>2</sub>O/20% TiO<sub>2</sub></b>	UV	0.73	0.05
<b>Cu<sub>2</sub>O puro</b>	VISIBLE	1.96	0.11
<b>Cu<sub>2</sub>O/20% TiO<sub>2</sub></b>	VISIBLE	1.47	0.09

En la *Tabla 5* se encuentran presenten los datos de HCOOH para el Cu<sub>2</sub>O, viéndose de nuevo la clara diferencia de efectividad al emplear luz UV, y la cercanía de valores al operar en visible. En este caso, al igual que ocurría con el TiO<sub>2</sub>, los valores mayores de productividad de CH<sub>3</sub>OH, coinciden con los menores de HCOOH. Hay mayor cantidad de HCOOH cuando el material es puro (a diferencia de la formación de alcoholes). Esto es debido a que, probablemente parte de los fotones de empleen para sintetizar HCOOH y compita con la formación de CH<sub>3</sub>OH.

#### **B) Materiales puros en Cu a distintos tamaños de partícula**

El siguiente material a evaluar son NPs de Cu, de 25 y 60-80 nm, respectivamente. Se va a evaluar el impacto del tamaño de partícula cuando se utilizan las NPs como materiales fotoactivos (sin combinar con TiO<sub>2</sub>), tanto en luz UV como en Visible, a través de la *Figura 13*.



**Figura 13:** Productividad ( $r$ ) y AQY con NPs de 25 y 60-80 nm puras, bajo irradiación UV y visible operando en las condiciones normales establecidas para la producción de  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

En este caso, los valores de productividad obtenidos son de dos órdenes menores a los obtenidos con las NPs  $\text{Cu}/\text{TiO}_2$  y el  $\text{Cu}_2\text{O}$ , lo que hace que no sean tan efectivas para la producción de dicho alcohol.

Se puede observar cómo un tamaño de partícula inferior, proporciona mayores valores de productividad en el caso de trabajar con materiales de Cu puro. En el caso de las NPs 25 nm la productividad de  $\text{CH}_3\text{OH}$  es mayor al trabajar con luz visible, mientras que con las de 60-80 nm, al operar con luz UV los valores son un 4% más altos que en luz visible; es decir, el tamaño de partícula de Cu es clave para el mejor rendimiento del proceso [26].

En la *Tabla 6* se presentan los valores obtenidos de  $\text{HCOOH}$  para estos materiales de Cu.

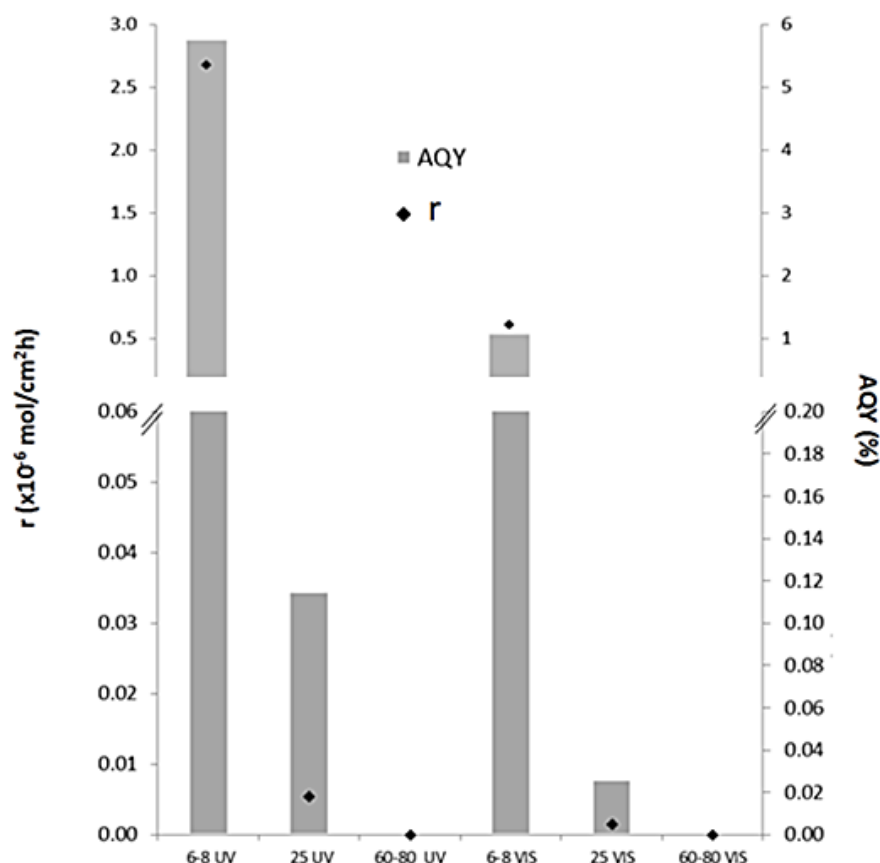
**Tabla 6:** Valores de HCOOH obtenidos con las NPs de Cu en UV/Visible.

Material y LUZ	Concentración (ppm)	PRODUCTIVIDAD	
		$\times 10^{-7}(\text{mol/h}\cdot\text{cm}^2)$	AQY (%)
NPs Cu 25 nm UV	0	0	0
NPs Cu 25 nm VIS	0.3	0.49	0.03
NPs Cu 60-80 nm UV	0.85	1.38	0.1
NPs Cu 60-80 nm VIS	1.9	3.09	0.18

Ocorre lo mismo que en el caso del  $\text{Cu}_2\text{O}$ , los valores mayores de productividad de  $\text{CH}_3\text{OH}$ , de nuevo, coinciden con los menores de HCOOH.

#### 4.4 $\text{TiO}_2$ dopado con NPs de Cu a distintos tamaños

La *Figura 14* permite ver efecto del dopaje del  $\text{TiO}_2$  con las NPs de Cu estudiadas de 6-8, 25 y 60-80 nm de tamaño de partícula, en términos de productividad de  $\text{CH}_3\text{OH}$  y AQY.



**Figura 14.** Comparativa de los distintos tamaño de partícula de las NPs Cu/TiO<sub>2</sub> estudiadas en cuanto a r y AQY de CH<sub>3</sub>OH.

A medida que aumenta el tamaño de partícula, la producción de CH<sub>3</sub>OH cae considerablemente, inclusive llegando a ser nula en el caso de las NPs de mayor tamaño (60-80nm). En los dos casos que sí hay productividad, dichos valores difieren en tres órdenes de magnitud, y es mayor siempre en el caso del uso de luz UV, siendo la caída bastante similar al cambio de luz en ambos casos.

La novedad de estas NPs de 25 y 60-80 nm con respecto a las NPs estudiadas en el punto 4.2, es la generación de C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH como producto paralelo al CH<sub>3</sub>OH, como se ve en la *Tabla 7*, lo que indica que el material es capaz de generar productos que conllevan una reacción más compleja; esto puede darse por el efecto del tamaño de nano-partícula, por la relación de las caras expuestas que presente el material, o por la posible formación de bordes y esquinas en el material fotoactivo.

**Tabla 7:** Valores de C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH en las NPs en UV/Visible con TiO<sub>2</sub>.

Material	LED	PRODUCTIVIDAD	
		x10 <sup>-8</sup> (mol/h·cm <sup>2</sup> )	AQY (%)
NPs Cu 25 nm	UV	1.81	1.04
NPs Cu 25 nm	Visible	0.98	0.56
NPs Cu 60-80 nm	UV	0.97	0.55
NPs Cu 60-80 nm	Visible	0	0

En estos materiales de tamaño de partícula superior a las previamente estudiadas, se produce C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH únicamente cuando el TiO<sub>2</sub> se dopa con las NPs, siendo nula la generación de dicho alcohol con el material puro. Las de menor tamaño de partícula (25 nm) proporcionan valores del mismo orden que de obtención de CH<sub>3</sub>OH. También cabe destacar que el valor obtenido en UV es mayor que con luz visible, al igual que ocurría con el CH<sub>3</sub>OH.

En el caso de las de mayor tamaño, solo se obtiene C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH con dicho material en luz UV y dopadas como se ha comentado previamente, pero se obtienen valores de productividad de un orden de magnitud superior a las obtenidas con CH<sub>3</sub>OH. En la *Tabla 8* se adjuntan los datos obtenidos de HCOOH al dopar el TiO<sub>2</sub> con las NPs de diferentes tamaños de partícula, viéndose que en las de menor tamaño hay una mayor producción del ácido en ambos casos (UV y visible); mientras que en los materiales de 60-80 nm de tamaño de partícula, sólo se obtiene en el caso de trabajar con luz visible

**Tabla 8:** Valores de HCOOH obtenidos con las NPs de Cu/TiO<sub>2</sub> en UV/Visible.

Material y LUZ	Concentración (ppm)	PRODUCTIVIDAD	
		$\times 10^{-7}(\text{mol/h}\cdot\text{cm}^2)$	AQY (%)
NPs Cu 25 nm UV	0.45	0.73	0.053
NPs Cu 25 nm VIS	0.9	1.46	0.085
NPs Cu 60-80 nm UV	0	0	0
NPs Cu 60-80 nm VIS	0.15	0.25	0.014

#### 4.5 Comparativa con bibliografía

El material que proporciona el valor más elevado de CH<sub>3</sub>OH son las NPs de 6-8 nm al 1.1% con TiO<sub>2</sub> operando con el LED de luz UV, con un valor de productividad  $r = (5.251 \pm 0.6) \times 10^{-6}$  CH<sub>3</sub>OH mol/cm<sup>2</sup>·h y AQY=15%. Pero en el caso de querer utilizar luz natural visible, no sería el más apropiado a utilizar, sino que en su lugar se debería de emplear el Cu<sub>2</sub>O al 20% con TiO<sub>2</sub>, que proporciona un valor de productividad  $r = (1.829 \pm 1.1) \times 10^{-6}$  CH<sub>3</sub>OH mol/cm<sup>2</sup>·h con un AQY=3.18%.

Se va a realizar una comparativa con otros trabajos de la literatura, para así poder contrastar la eficiencia del microreactor optofluídico con otras configuraciones de reactor.

En la *Tabla 9* se muestra dicha comparativa teniendo en cuenta las siguientes variables: tipo de reactor, electrolito, catalizador y temperatura de trabajo, para ver el resultado en términos de AQY y productividad de CH<sub>3</sub>OH.

Los datos con \* indican que son los obtenidos en este trabajo.



**Tabla 9:** Comparativa de los datos de este trabajo con los obtenidos en bibliografía.

Material fotosensible	Tipo de reactor	Electrolito	Condiciones de operación	Irradiancia / Luz	Productividad ( $\mu\text{mol/g cat}\cdot\text{h}$ )	AQY (%)	Ref.
$\text{TiO}_2$	MOPF	0.5M $\text{KHCO}_3$	22°C	85 W UV	79	2.85	*
NPs 1.1% $\text{Cu/TiO}_2$	MOPF	0.5M $\text{KHCO}_3$	22°C	85 W UV	125	15	*
$\text{Cu}_2\text{O}$	MOPF	0.5M $\text{KHCO}_3$	22°C	85 W / Vis	85	3.63	*
20% $\text{Cu}_2\text{O/TiO}_2$	MOPF	0.5M $\text{KHCO}_3$	22°C	85 W/ UV	88	3.18	*
20% $\text{Cu}_2\text{O/TiO}_2$	MOPF	0.5M $\text{KHCO}_3$	22°C	85 W/ Vis	92	2.86	*
$\text{TiO}_2$	MOPF	$\text{H}_2\text{O}$	25°C	100W UV	111		[15]
NPs 0.6% $\text{Cu/TiO}_2$	Batch (Célula de cuarzo)	0.2 N NaOH	50°C	80 W / UV	6.28	3.16	[24]
NPs 1% $\text{Cu/TiO}_2$					12.15	6.06	
NPs 2% $\text{Cu/TiO}_2$					19.75	10	
NPs 3.3% $\text{Cu/TiO}_2$					15	7.57	
NPs 6% $\text{Cu/TiO}_2$					3.33	1.67	
$\text{Cu/TiO}_2$	Pyrex	0.5M $\text{KHCO}_3$	40°C	500 W Xe	1.3		[27]
	Batch	$\text{H}_2\text{O}$	5°C	500 W Hg	<0.1		[28]
	Fotore. fibra óptica	$\text{H}_2\text{O}$	75°C	500 W / Hg	0.4		[29]
$\text{Cu}_2\text{O/TiO}_2$	Susp.	$\text{H}_2\text{O}$	-	300 W/Xe	-	-	[30]
3% $\text{Cu}_2\text{O/TiO}_2$	Susp.	1M $\text{KHCO}_3$	60°C	10 W / UV	3.56	2.32	[31]

Tras la comparación con la literatura se puede observar en primer lugar, que los mejores datos obtenidos tanto en bibliografía como en el propio trabajo son con NPs de Cu combinadas con  $\text{TiO}_2$  en diferentes ratios de peso bajo irradiación de luz UV. El valor obtenido de  $\text{TiO}_2$  es muy parecido al obtenido en literatura, ya que este material ha sido más estudiado que los basados en Cu. En cuanto al resto de resultado basados en  $\text{Cu/TiO}_2$ , las NPs presentan los mejores resultados, con un valor de  $125 \mu\text{mol/g cat}\cdot\text{h}$ , un valor 9 veces mayor al obtenidos en bibliografía con un reactor batch [24], gracias al uso del MOPF. En cuanto a los datos obtenidos con  $\text{Cu}_2\text{O/TiO}_2$ , la literatura refleja un mal resultado con un máximo de  $3.36 \mu\text{mol/g cat}\cdot\text{h}$  [31], mientras que con el uso del MOPF se logran alcanzan los  $92 \mu\text{mol/g cat}\cdot\text{h}$ . La mayoría de los experimentos se han llevado a cabo con  $\text{KHCO}_3$  como electrolito, proporcionando buenos resultados. En el caso del uso de  $\text{NaOH}$ , también lleva a una gran efectividad con el uso de una superficie fotoactiva de  $\text{Cu/TiO}_2$ . El resto de datos que se llevaron a cabo con una solución acuosa únicamente proporcionan datos muy bajos. Los resultados de este trabajo suponen, por tanto, un paso más en la aplicación de la fotocatalisis para la conversión de  $\text{CO}_2$  en productos de utilidad.

## 5. CONCLUSIONES

En este estudio, se ha trabajado con una configuración experimental optofluídica basada en microreactores para la fotorreducción continua de  $\text{CO}_2$  a  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Los resultados confirman la efectividad de esta configuración con materiales basados en Cu, promoviendo así las tecnologías de la CUC para un desarrollo más sostenible. Los experimentos se ha realizado a las mismas condiciones de trabajo de  $125 \mu\text{l/min}$ ,  $1\text{mg/cm}^2$  y a  $85 \text{ W/m}^2$  de caudal, carga catalítica e irradiancia, respectivamente. El  $\text{TiO}_2$  puro, fue el primer material fotoactivo utilizado para la reducción del  $\text{CO}_2$ , con un máximo de productividad de  $r=9.33\times 10^{-7} \text{ MeOH mol/cm}^2\cdot\text{h}$  y  $\text{AQY}=2.21\%$  bajo la irradiación de luz UV. Para poder hacer uso de luz natural visible, además de tratar de incrementar la eficiencia del proceso, se dopó el  $\text{TiO}_2$  con materiales basados en Cu, tanto NPs  $\text{Cu/TiO}_2$ , como  $\text{Cu}_2\text{O}$ , además de dichos materiales puros, aumentando considerablemente la eficiencia y productividad del proceso. Cuando la superficie catalítica es  $\text{Cu}_2\text{O/TiO}_2$ , con un ratio en masa 20/80, la productividad obtenida bajo luz visible asciende a  $r=1.83\times 10^{-6} \text{ MeOH mol/cm}^2\cdot\text{h}$  y  $\text{AQY}=3.18\%$ , siendo este el mejor

resultado obtenido bajo la irradiación de dicha luz. Las NPs de Cu/TiO<sub>2</sub> de 6-8 nm de diámetro de partícula y 1.1% de concentración en Cu han sido las que mejores resultados de CH<sub>3</sub>OH han proporcionado, operando a las condiciones previamente descritas, pero bajo luz UV, los resultados son de  $r=5.25 \times 10^{-6}$  MeOH mol/cm<sup>2</sup>·h y AQY=15%, mejorándose así los resultados obtenidos en la literatura.

La investigación futura debería centrarse en el desarrollo de microreactores optofluídicos, tratando de incrementar la relación volumen / área, además de la operación con distintas superficies fotoactivas basadas en Cu, tratando de encontrar sus condiciones más favorables de operación, e incluso poder llegar a regenerar dichos materiales. Aunque el microreactor optofluídico ha mostrado algunas ventajas con respecto a diseños anteriores, todavía existen limitaciones para una aplicación industrial.

## **6) RETOS Y PERSPECTIVAS EN LA FOTO-CONVERSIÓN DEL CO<sub>2</sub>**

Aunque se han realizado importantes avances en el campo de la foto-reducción de CO<sub>2</sub>, esta tecnología se encuentra todavía en una fase inicial de investigación. Se requieren, por tanto, mejoras significativas de la eficiencia y selectividad de las superficies fotoactivas para acercar este proceso a la comercialización. Las estrategias para el trabajo futuro deben concentrarse en:

- Diseño de superficies fotoactivas eficientes para tratar de obtener una descripción y comprensión profunda de los procesos que ocurren en su superficie a lo largo de la reacción. Se debe perseguir la mejora de los procesos en cuanto a la experimentación con nuevos materiales fotoactivos, especialmente en el rango visible.
- Investigación acerca de la recuperación y regeneración del material fotocatalítico con el objetivo de conseguir una economía circular, pudiendo re-utilizar el material una vez utilizado.
- Optimización de las condiciones de operación, tales como temperatura, presión, concentración del reactivo, intensidad luminosa, procedimientos de regeneración, etc. Esta optimización del proceso será un paso esencial para el paso de esta tecnología a escala industrial.

## 7. BIBLIOGRAFÍA

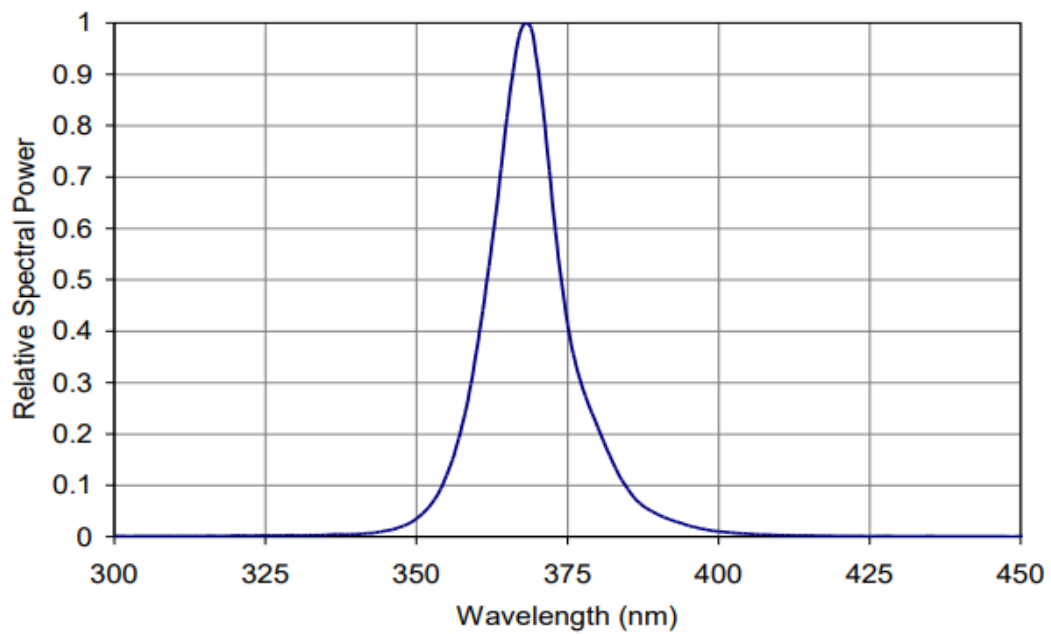
- [1] World Meteorological Organization (WMO) Greenhouse Gas Bulletin, 2018. "The State of Greenhouse Gases in the Atmosphere Based on Global Observations through 2017". (14), pp 1-8, ISSN: 2078-0796.
- [2] "CO<sub>2</sub>. Earth: Are we stabilizing yet?" [En línea]. Disponible en: <https://es.co2.earth/> [Consulta: 30-mayo-2019].
- [3] "Mauna Loa Observatory, National Oceanic & Atmospheric Administration" [Online]. Disponible en: [www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/full.html](http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/full.html) [Consulta: 30-mayo-2019].
- [4] "Mauna Loa Observatory, National Oceanic & Atmospheric Administration" [Online]. Disponible en: <https://www.climate.gov/news-features/understanding-climate/climate-change-atmospheric-carbon-dioxide> [Consulta: 30-mayo-2019].
- [5] K.C. Seto, B. Guneralp, L.R. Hutyra, "Global forecasts of urban expansion to 2030 and direct impacts on biodiversity and carbon pools", pp 16083–16088, 2012.
- [6] J. Di Filippo, J. Karpman, "The impacts of policies to reduce CO<sub>2</sub> emissions within the concrete supply chain", Cement and Concrete Composites., vol. 101, pp 67-82, 2018.
- [7] R. M. Cuéllar, F. A. Azapagic, "Carbon capture, storage and utilisation technologies: A critical analysis and comparison of their life cycle environmental impacts", Journal of CO<sub>2</sub> Utilization., vol. 9, pp 82-102, 2015.
- [8] S. N. Habisreutinger, L. Schmidt-Mende, "Photocatalytic Reduction of CO<sub>2</sub> on TiO<sub>2</sub> and Other Semiconductors", Angew. Chem. Int. Ed., vol. 52, Issue 29, pp. 7372-7408, 2013.
- [9] A. H. Yahaya, M. A. Gondal, and A. Hameed, "Selective laser enhanced photocatalytic conversion of CO<sub>2</sub> into methanol," Chem. Phys. Lett., vol. 400, no. 1–3, pp. 206–212, 2004.
- [10] Y. Sohn, W. Huang, F. Taghipour, "Recent progress and perspectives in the photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction of Ti-oxide-based nanomaterials", Applied Surface Science., vol. 396, pp. 1696–1711, 2017.
- [11] W. Tu, Y. Zhou, and Z. Zou, "Photocatalytic Conversion of CO<sub>2</sub> into Renewable Hydrocarbon Fuels: State-of-the-Art Accomplishment, Challenges, and Prospects," pp. 4607–4626, 2014.

- [12] N. Gupta, M. Gattrell, and B. MacDougall, "Calculation for the cathode surface concentrations in the electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> in KHCO<sub>3</sub> solutions," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 36, no. 2, pp. 161–172, 2006.
- [13] R. Chen et al., "High-performance optofluidic membrane microreactor with a mesoporous CdS/TiO<sub>2</sub>/SBA-15@carbon paper composite membrane for the CO<sub>2</sub> photoreduction," *Chem. Eng. J.*, vol. 316, pp. 911–918, 2017.
- [14] X. Cheng et al., "An optofluidic planar microreactor for photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> in alkaline environment," *Energy*, vol. 120, pp. 276–282, 2017.
- [15] X. Cheng et al., "Optofluidic membrane microreactor for photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub>," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 4, pp. 2457–2465, 2016.
- [16] H. Abdullah, Md. M. R. Khan, H. R. Ong. "Modified TiO<sub>2</sub> photocatalyst for CO<sub>2</sub> photocatalytic reduction: An overview", *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization.*, vol.22, pp 15-32, 2017.
- [17] O. Ola, M.M. Maroto-Valer. "Review of material design and reactor engineering on TiO<sub>2</sub> photocatalysis for CO<sub>2</sub> reduction", *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews.*, vol.24, pp. 16-42, 2015.
- [18] Z. Xiong, Z. Lei, Y. Li. "A review on modification of facet-engineered TiO<sub>2</sub> for photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction". *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews.*, vol. 36, pp. 24-47, 2018.
- [19] D. Liu, Y. Fernández, O. Ola. "On the impact of Cu dispersion on CO<sub>2</sub> photoreduction over Cu/TiO<sub>2</sub>", *Catalysis Communications*, vol. 25, pp. 78-82, 2012.
- [20] J. Wang, G. Ji, Y. Liu, M. A. Gondal, and X. Chang, "Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> heterostructure nanotube arrays prepared by an electrodeposition method exhibiting enhanced photocatalytic activity for CO<sub>2</sub> reduction to methanol," *Catal. Commun.*, vol. 46, pp. 17–21, 2014.
- [21] D. M. Tobaldi, N. Rozman, M. Leoni. "Cu–TiO<sub>2</sub> Hybrid Nanoparticles Exhibiting Tunable Photochromic Behavior", *The Journal of Physical Chemistry C.*, vol. 119, issue 41, pp. 23658-23668, 2015.
- [22] J. Albo, A. Sáez, J. Solla-Gullón, V. Montiel, and A. Irabien, "Production of methanol from CO<sub>2</sub> electroreduction at Cu<sub>2</sub>O and Cu<sub>2</sub>O/ZnO-based electrodes in aqueous solution", *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 176–177, pp. 709–717, 2015.

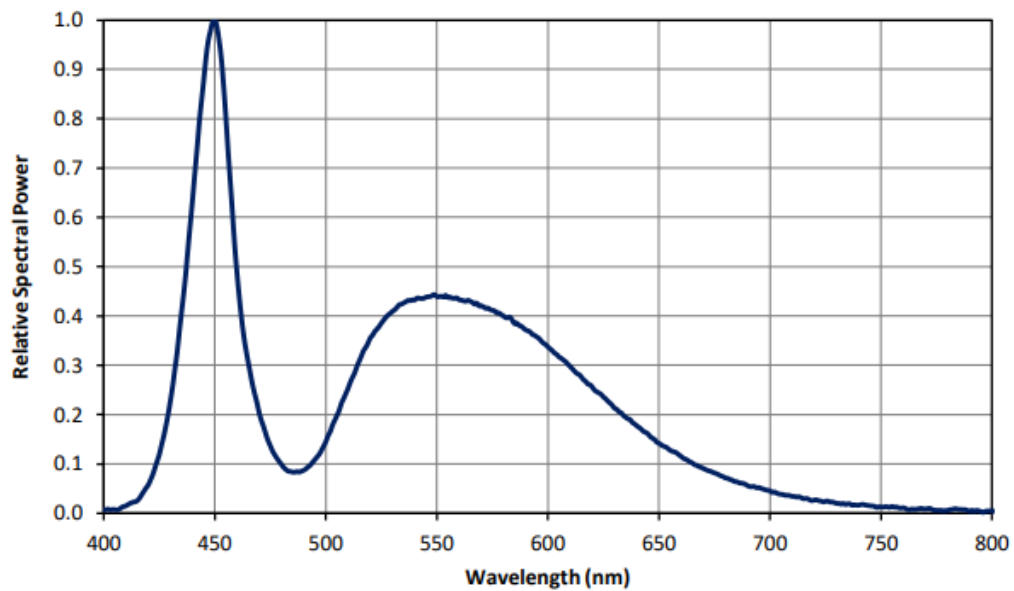
- [23] L. P. Matte, A. S. Kilian, L. Luza, "Influence of the CeO<sub>2</sub> Support on the Reduction Properties of Cu/CeO<sub>2</sub> and Ni/CeO<sub>2</sub> Nanoparticles", *The Journal of Physical Chemistry C.*, vol. 119, pp. 26459-26470, 2015.
- [24] Guati De Cabo, C. 2018. "*Continuous photochemical conversion of CO<sub>2</sub> to methanol in an optofluidic microreactor*". J. Albo Sánchez. Proyecto fin de Carrera, Universidad de Cantabria.
- [25] W. L. Miller, M. A. Moran, W. M. Sheldon. "Determination of apparent quantum yield spectra for the formation of biologically labile photoproducts", *American Society of Limnology and Oceanography, Inc.*, vol. 47, no 2, pp. 343–352, 2002.
- [26] I. Tseng, W. Chang, J. CS Wu. "Photoreduction of CO<sub>2</sub> using sol–gel derived titania and titania-supported copper catalysts", *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 37, issue 1, pp. 37–48, 2002.
- [27] H. K. Inoue, K. & Yatsu, "Photocatalysed reduction of CO<sub>2</sub> in aqueous TiO<sub>2</sub> suspension mixed with copper powder". *Journal of Photochemistry and Photobiology.*, vol. 64, pp. 255–258, 1992.
- [28] O. Ishitani, C. Inoue, Y. Suzuki, "Photocatalytic reduction of carbon dioxide to methane and acetic acid by an aqueous suspension of metal-deposited TiO<sub>2</sub>". *Journal of Photochemistry and Photobiology A.*, vol. 72, pp. 269–271, 1993.
- [29] J. Wu, H. Lin, C.-L. Lai, "Photo reduction of CO<sub>2</sub> to methanol using optical-fiber photoreactor". *Applied Catalysis A: General.*, vol. 296, pp. 194–200, 2005.
- [30] H. Xu, S. Ouyang, L. Liu, "Porous-structured Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> nanojunction material toward efficient CO<sub>2</sub> photoreduction". *Nanotechnology.*, vol. 25, pp. 165402–165410, 2014.
- [31] Slamet, H. W. Nasution, E. Purnama. "Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> on copper-doped Titania catalysts prepared by improved-impregnation method", *Catalysis Communications.*, vol. 6, pp. 313-319, 2005.

## 8. ANEXOS

### 8.1 Caracterización de la planta piloto

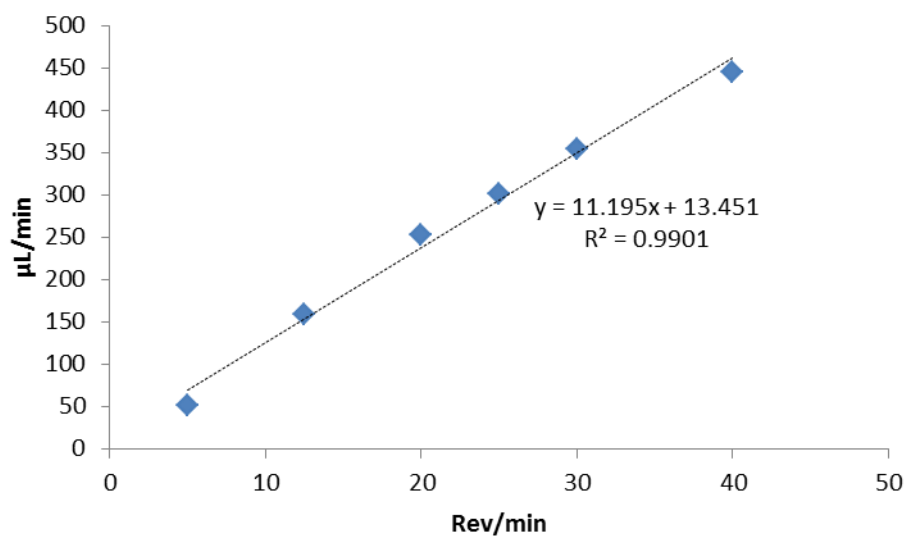


a)



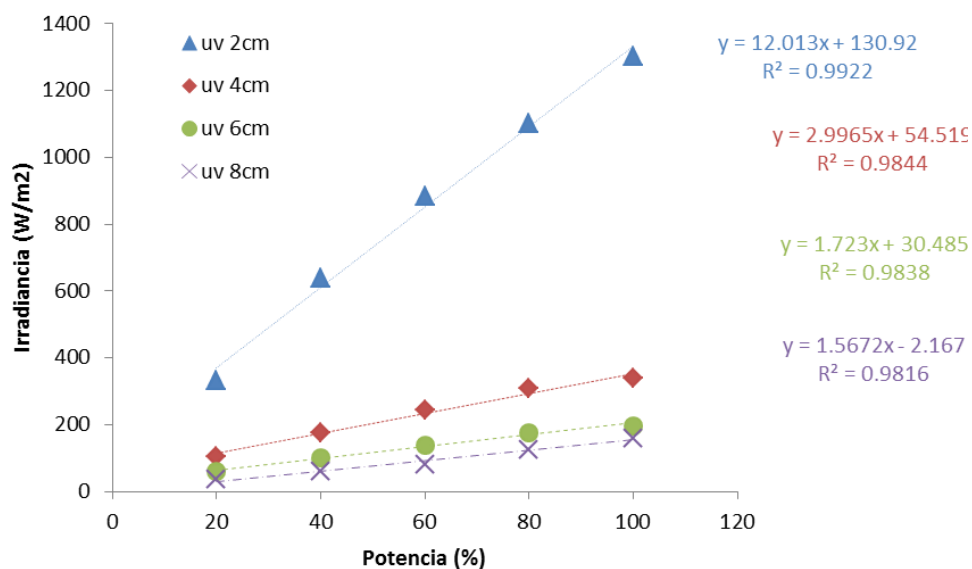
b)

**Figura A1:** Potencia espectral relativa típica vs. Longitud de onda a 25°C. (a) 365nm Emisor Gen2 LED UV. (b) Emisor LED de alto rendimiento luminoso Blanco frío.



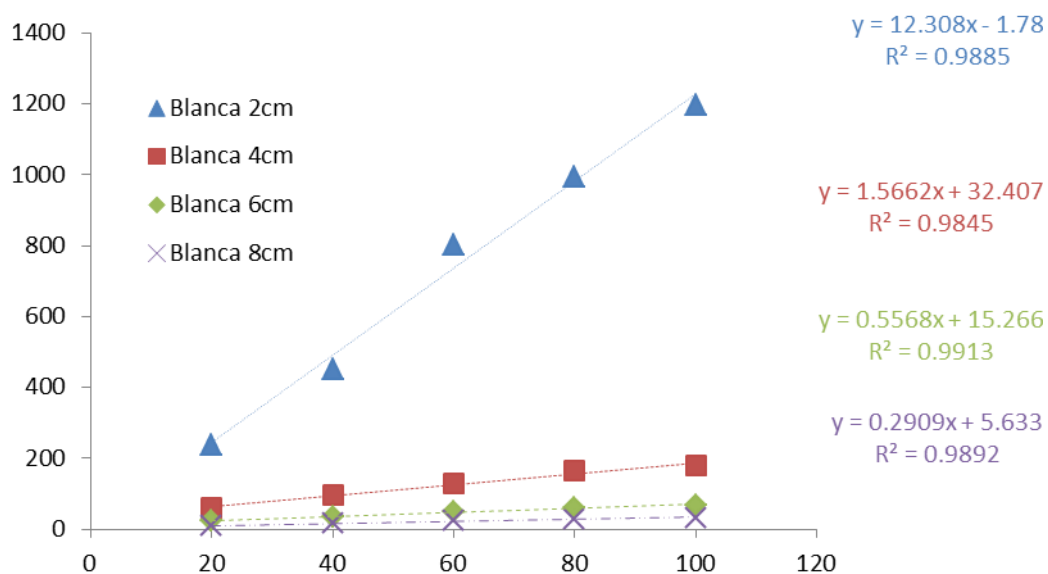
**Figura A2:** Recta de calibración del flujo de entrada a la planta mediante una bomba Peristáltica Miniplus 3 Gilson

## 8.2 Caracterización del LED en función de la distancia a la superficie fotoactiva



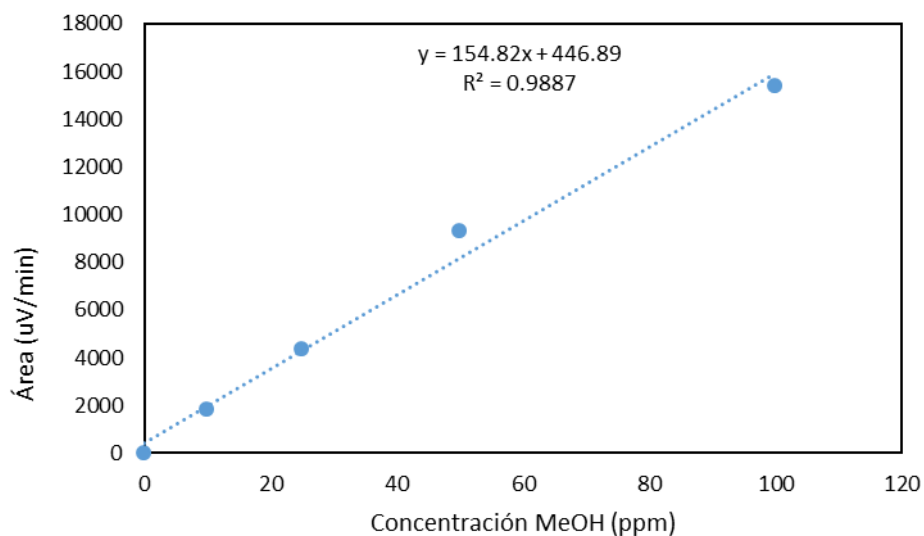
**Figura B:** Irradiancia del LED de luz UV a diferentes distancias al electrodo: 2, 4, 6, 8cm.



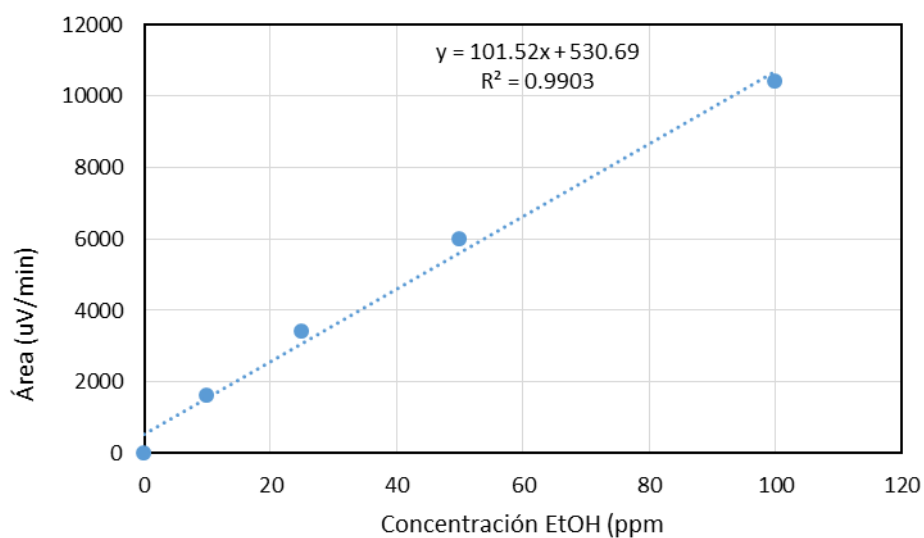


**Figura C:** Irradiancia del LED de luz visible a diferentes distancias al electrodo: 2, 4, 6, 8cm.

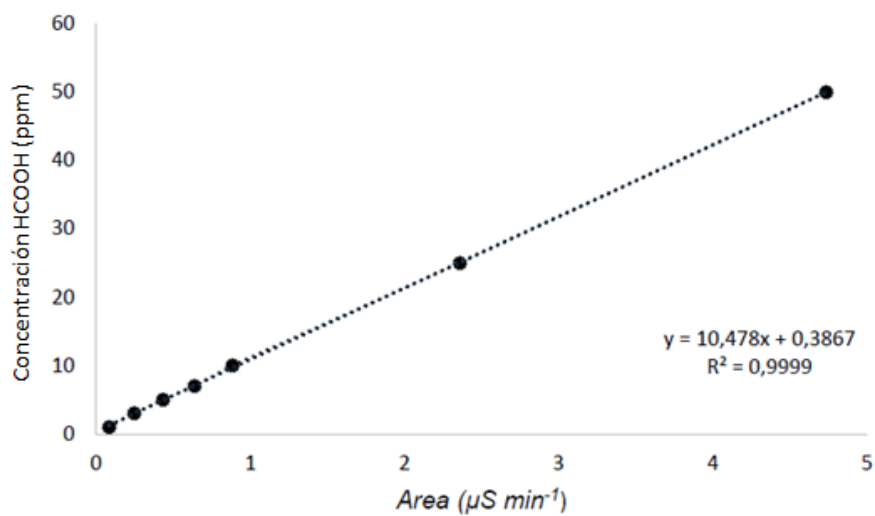
### 8.3 Rectas de calibración de los componentes estudiados



**Figura D:** Recta de calibración de la concentración de metanol detectada en el cromatógrafo de gases GCMS-QP2010 Ultra Shimadzu



**Figura E:** Recta de calibración de la concentración de etanol detectada en el cromatógrafo de gases GCMS-QP2010 Ultra Shimadzu



**Figura F:** Recta de calibración de la concentración de ácido fórmico detectada en el cromatógrafo iónico.